

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Keemia instituut

Pilleriin Peets

**TEKSTIILIKIUDUDE ANALÜÜS JA KLASSIFITSEERIMINE
ATR-FT-IR SPEKTROSKOOPIA MEETODIL**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Prof. Ivo Leito, PhD

Teadur Signe Vahur, PhD

Kaitsmisele lubatud.....

Juhendaja.....

allkiri, kuupäev

Tartu 2014

Sisukord

KASUTATUD LÜHENDID	4
1 SISSEJUHATUS.....	5
2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	7
2.1 Tekstiilikiud ja nende ajalugu.....	7
2.2 Tekstiilikiudude klassifikatsioon.....	7
2.2.1 Looduslikud kiud.....	7
2.2.2 Tehiskiud	9
2.2.3 Sünteetilised kiud	10
2.3 Tekstiilikiudude määramise meetodid.....	12
2.4 Infrapunaspektroskoopia	12
2.4.1 ATR-FT-IR spektroskoopia	13
2.4.2 Kvalitatiivne analüüs.....	14
2.4.3 Klassifitseerimine ja kvantitatiivne analüüs kasutades kemomeetrilisi meetodeid ..	15
2.5 FT-IR-mikrospektroskoopia	16
3 EKSPERIMENTAALNE OSA.....	17
3.1 Analüüsitavad materjalid.....	17
3.2 Optiline stereomikroskoop	17
3.3 ATR-FT-IR spektromeeter	18
3.4 ATR-FT-IR spektrite registreerimine ja töötlus	18
3.5 Thermo Scientific TQ Analyst™ programm.....	19
3.6 IR-mikrospektromeeter.....	20
4 TULEMUSED JA ARUTELU.....	21
4.1 Proovide homogeensuse uurimine.....	21
4.1.1 Homogeensuse uurimine optilise mikroskoobiga	21
4.1.2 Homogeensuse uurimine IR-mikrospektromeetriga	22
4.2 Kiudude identifitseerimine optilise mikroskoopia meetodil	23

4.3	Kiudude ATR-FT-IR spektrite interpreteerimine.....	24
4.3.1	Looduslikud loomsed kiud	24
4.3.2	Looduslikud taimsed kiud	25
4.3.3	Tehiskiud	26
4.3.4	Süntetilised kiud	27
4.3.5	Kuivatuskatse	28
4.4	Kiudude klassifitseerimine IR spektrite alusel	28
4.4.1	Lainearvude vahemiku valimine	28
4.4.2	Proovi läbimõõdu korrektsioon	30
4.4.3	Puhaste kiudude klassifitseerimine	31
4.4.4	Segakiuproovide klassifitseerimine.....	31
4.5	Poolkvantitatiivne analüüs.....	33
4.5.1	Puuvilla ja polüestri kiudude segaproovide poolkvantitatiivne analüüs	33
4.5.2	Villa segud polüamiidi ja polüestriga – poolkvantitatiivne analüüs	34
5	JÄRELDUSED.....	35
6	KOKKUVÕTE.....	37
7	SUMMARY	38
8	KASUTATUD KIRJANDUS	39
9	LISAD	42

KASUTATUD LÜHENDID

AC (*acetate*) – atsetaat

ATR (*Attenuated Total Reflectance*) – nõrgendatud täielik sisepeegeldus

CO (*cotton*) – puuvill

CsI – tseesiumjodiid

DLaTGS – deutereeritud L-alaniiniga töödeldud triglütüsiinsulfaat

DTGS – deutereeritud triglütüsiinsulfaat

EL – elastaan

ESI (*electrospray ionization*) – elektropihustusionisatsioon

FT (*Fourier' Transform*) – Fourier' teisendus

IR (*infrared*) – infrapuna-

KBr – kaaliumbromiid

LC (*liquid chromatography*) – vedelik-kromatograafia

LI (*linen*) – lina

LY – lyocell

MCT – (*mercury-cadmium-telluride*) – elavhõbe-kaadmium-telluriid

MS (*mass spectrometry*) – massispektromeetria

MSC (*multiplicative signal correction*) - multiplikatiivne signaali korrigeerimine

PA – polüamiid

PAC (*polyacrylic*) – polüakrüül

PCA (*principal component analysis*) – peakomponentide analüüs

PC – (*principal component*) – peakomponent

PE – polüester

SI (*silk*) - siid

ZnSe – tsinkseleniid

VI – viskoos

WO (*wool*) – vill

1 SISSEJUHATUS

Erinevaid looduslikke kiude nagu lina ja puuvilla on kasutatud tekstiilmaterjalidena juba aastatuhandeid. Tehnoloogia arenedes on aga muutunud materjalide saamise tehnika ning looduslikele kiududele on lisandunud tehiskud ning sünteetilised kiud.

Tänapäeva tehnoloogia võimaldab toota palju erinevaid kangaid, mis võivad koosneda nii puhastest kiududest (nt lina, vill, viskooskiud jne) kui ka kiudude segudest (nt puuvill-polüester). Erinevate kiudude segamiseks võib olla mitmeid põhjuseid: materjali omaduste – elastsuse, tugevuse, kulumiskindluse – parandamine, aga ka tekstiilitoote hinna langetamine, segades näiteks siidi- ja villakiude erinevate sünteetiliste kiududega. Tekstiilmaterjalide rohkuse ning sarnaste omaduste tõttu on nende eristamine muutunud aina raskemaks.

Seega on oluline leida kiireid võimalusi kiudude määramiseks. Seejuures on oluline nii kiu tüübi määramise lihtsus ja usaldusväärsus kui ka määramiseks vajaliku materjali kogus (et oleks võimalik määrata kiude, mida on väga väikestes kogustes). Tekstiilikiudude uuringud on olulised mitmetes erinevates valdkondades: tööstuses (nt kvaliteedikontroll), kriminalistikas (kiu tüübi kindlakstegemine), aga ka konserveerimises ning arheoloogias (ajalooliste tekstiilikiudude tuvastamine).

Käesolevas bakalaureusetöös keskenduti enim kasutusel olevate puhaste tekstiilikiudude ning erinevate kahekomponendiliste segamaterjalide koostise määramisele ATR-FT-IR spektroskoopilise meetodiga. ATR-FT-IR spektroskoopia valiku põhjuseks on meetodi kiirus, lihtsus ning mittedestruktiivsus. Lisaks ei vaja tekstiiliproovid eeltöötlemist ning IR spektreid on võimalik registreerida peenikestelt tekstiilikiududelt ja vajadusel ka otse riideesemelt. Käesoleva uurimustöö seisukohalt on oluline ka see, et selle meetodiga saab lisaks kvalitatiivsele analüüsile teostada ka (pool)kvantitatiivset analüüsi.

Uuritavate standardproovidena kasutati reaalseid riideproove, mis on saadud kangapoodidest, ettevõtetelt (Kreenholm Manufaktuur OÜ, Estonia teater) ning erakogudest. Lisameetoditena kasutati ATR-FT-IR spektroskoopia kõrval veel optilist mikroskoopi ning IR-mikrospektromeetrit.

Bakalaureusetöö üldesmärk oli teostada põhjalik tekstiilikiudude analüüs ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil. Konkreetseteks eesmärkideks oli koostada mahukas erinevate ühe- ja kahekomponendiliste tekstiilide ATR-FT-IR spektrite kogumik ning teostada nende spektrite interpreteering, viia IR spektrite alusel läbi kiudude klassifitseerimine, kasutades

peakomponentide analüüsi (PCA), katsetada erinevate segakiudude poolkvantitatiivset analüüsi ning testida kuivatuskatse abil kiudude niiskusesisalduse mõju IR spektritele.

Sellist tekstiilikiudude analüüsi ATR-FT-IR spektroskoopia meetodil on varem väga vähe tehtud ning töö tulemused on uudsed ning huvipakkuvad paljudele selle valdkonnaga tegelevatele inimestele.

2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Tekstiilikiud ja nende ajalugu

Riide ja teiste tekstiilitoodete valmistamise tooraineks on kiulised ained. Kiud on üldine termin materjali jaoks, mida iseloomustab pikk ning peenike kuju. Looduses esineb palju kiude, kuid väheseid neist kasutatakse tekstiilitööstuses. Kiulised materjalid võivad olla nii orgaanilised, anorgaanilised kui metallilised. Kiude, mida ei saa jagada peenemateks kiududeks, nimetatakse elementaarkiududeks, looduslikke taimkiude, mis koosnevad mitmest omavahel liimainega ühendatud elementaarkiust aga tehnilisteks kiududeks. Struktuurilt kujutab kiudaine endast molekulide kompleksi, mis on paigutatud kaootiliselt või orienteeritult piki kiudu. Kiudude juures on oluliseks tunnuseks nende suur pikkus võrreldes diameetriga, mille tõttu iseloomustab kiude hea painduvus ning suur tugevus. [1, 2, 3]

Kõige vanemaks tekstiilmaterjaliks peetakse lina, mida kasvatati ja tarvitati juba kiviajal. Egiptuse väljakaevamistel on leitud linast riiet, mille vanuseks hinnatakse 4500 aastat. Babüloonias kasutati lina kõrval tekstiiltoorainena ka villa ja puuvilla. Vana-Kreeka ja Vana-Rooma ajal oli vill peaaegu ainukese tekstiilkiudainena tuntud ja tarvitusel. Euroopas hakati puuvilla kasutama hiljem ning alles 1783. aastal kooti Inglismaal esimest korda riie, mis koosnes ainult puuvillast. Looduslik siid oli Aasias tuntud juba väga ammu ja selle tootmise ning rakendamise tase oli eriti kõrge Hiinas. Tehiskiudainete saamise põhimõtte töötati välja 17. sajandil, kuid tööstuslikult hakati neid tootma 19. sajandi lõpul. 1898. aastal toodeti esimest korda viskoosi. [4] Sünteetiliste kiudude tööstus sai alguse 1930ndatel aastatel, kui avastati nailon. Nailon 6,6 tootmine algas 1938. aastal ning polüestri tootmine aastal 1948. Praeguseks on polüester kõige laialdasemalt tootetud sünteetiline kiud. [1]

2.2 Tekstiilkiudude klassifikatsioon

Tekstiilikiude jaotatakse nende päritolu järgi järgmiselt: looduslikud, tehis- ja sünteetilised kiud. Tehiskiud on saadud tööstuslikul teel looduslike orgaaniliste ainete baasil, sünteetilised kiud aga sünteetilisest kõrgmolekulaarsetest ühenditest. [2, 3]

2.2.1 Looduslikud kiud

Looduslikud kiud jagunevad päritolu järgi taimseteks ja loomseteks kiududeks.

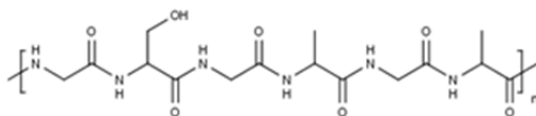
2.2.1.1 Lambavill

Villakiud koosneb kolmest kihist: epidermist ehk soomusosast, piklikest rakkudest koosnevast kiukihist ja õhuga täidetud rakkudest säsist ehk südamikust. Keemiliselt koosneb kiud valgutaolisest ainest – keratiinist. Keratiin sisaldab 50% süsinikku, 22% hapnikku, 19% lämmastikku, 7% vesinikku ja umbes 4,5% väävlit. Vill on raskesti süttiv ning põledes eraldub kärsahaisu, mis tuleneb lämmastikust ja väävlist. Villakiud on väga hügrokoopne ning võib endasse koguda kuni 40% vett, ilma et see tunduks märjana. Vees keetmisel lahustub mitmeid villa osiseid ja vill muutub karedaks. Alused mõjuvad villale hävitavalt. Happeil, ka kõige tugevamatel, seda omadust nii suurel määral pole. [5]

2.2.1.2 Siid

Siidikiudu saadakse siidiliblikate röövikute poolt enda ümber kookoniks keritud peenest niidist, mis võib olla kuni 3000 meetrit pikk. Siidi on kahte eri tüüpi: peen mooruspuu siidiliblikate röövikutelt saadav siid ja metsiksiid, mis saadakse looduslikes tingimustes elavate siidiliblikate röövikutelt. [6]

Toorsiid koosneb fibroiinist (70-80%) ja liimainest seritsiinist ($C_{30}H_{40}N_{10}O_{16}$) (20-30%). Siidi kiudude kättesaamiseks liimaine lahustatakse ning valmis tekstiilikiud koosneb vaid fibroiinist. Fibroiin on valkaine, mille makromolekulid on ülimalt korrastatud ja orienteeritud. Siid lahustub keevas soolhappes peaaegu silmapilkselt. Siid, nagu muudki loomsed kiud, on väga hügrokoopne ning tema vee sisaldus võib tõusta 30%ni, ilma et ta tunduks märjana. Siidil on ka suur vastupidavus kõdunemisele ja muudele välistele teguritele nagu õhk ja valgus. [5]

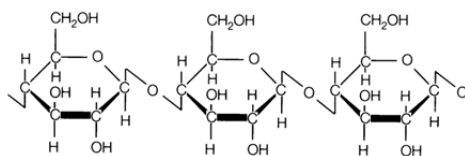


Joonis 1. Fibroiini keemiline struktuur

2.2.1.3 Puuvill

Looduslikest kiududest on üks tähtsamaid tekstiilitoraineid puuvill. Puuvilla kiud on väga peenikesed. Puuvilla seemnekiud on üherakuline kiud. Kiud on pisut paksenenud servadega, lame ning spiraalse väändega. Spiraalsed väänded soodustavad üksikkiudude tugevat kooshoidu ketramisprotsessil. Keemilise koostise poolest on puuvill põhiosas tselluloos (91-

95 %), mis sisaldab lisaks veel rasvaineid, pektiinkehakesi, mineraalosiide ja vett. [5] Tselluloos on taimne homopolüsahhariid, mille makromolekulid on lineaarse ehitusega ja koosnevad põhiliselt D-glükoosi ($C_6H_{10}O_5$)_n jääkidest, mida ühendavad omavahel β_{1-4} glükosiidsed sidemed (=HC-O-CH-). [7]



Joonis 2. Tselluloosi keemiline struktuur

Puuvill on hügrokoopne ning sisaldab normaaloludes 7 % vett ning võib niiskest õhust koguda endasse kuni 27 % vett. Puuvill ei lahustu vees, alkoholis ega eetris, kuid lahustub hästi soolhappes. Vees keetes, kestusest hoolimata, puuvilla omadused ei muutu. [5]

2.2.1.4 Lina

Lina on üks vanemaid kultuurtaimi. Vanemal ajal kasvatati lina Eestis peamiselt selleks, et kududa sellest kangast - peenemat kangast puhtast linakiust, koredamat riidet takust. [3]

Lina on kiudaine, mis saadakse üheaastase rohttaime niineosast. Lina varres peituv 60-70 cm pikkune kiukimp koosneb 20-40-st peenikesest algkiust, mis on omavahel seotud taimeliimiga. Mikroskoobi all kiudu uurides on seda näha sirge, otstest teravneva putkena. Kiud on näiliselt liigestatud nagu õle- või rookõrs, kuna see koosneb üksikutest rakkudest. Keemiliselt sisaldab kiud 65-70 % tselluloosi, 20-25 % pektiinaid, 1-4 % tuhka ja 1-2 % linavaha. Soojas vees leotatud kiud sisaldab rohkem tselluloosi ja vähem pektiinaid. [3, 5]

2.2.2 Tehiskiud

Tehis- ehk kunstkiudained saadakse tööstuslikul teel looduslike orgaaniliste kiudainete baasil (tselluloosist, valkudest). [2]

2.2.2.1 Viskooskiud

Viskooskiu tootmisel kasutatakse tooraineks puidutselluloosi, mis saadakse kuusepuidust. Keemiliselt kujutavad viskooskiud endast hüdraattselluloosi, mis erineb looduslikust tselluloosist väiksema molekulaarsidemete pikkuse ja makromolekulide vähema orienteerumise poolest kius. Viskooskiu peamiseks omadusteks on hügrokoopsus, valguskindlus, kulumiskindlus ja katkemistugevus. [2]

2.2.2.2 *Lyocell (Tenzel)*

Lyocelli hakati tootma USAs aastal 1992. Kiudu saadakse tselluloosi töötlemisel orgaaniliste lahustitega, saadud viskoosast lahusest väljasadestamise ning ketrusprotsessiga. [8] Lyocelli kaubamärgiks on Tenzel ning enamasti kasutatakse just seda nime märgistamiseks. [1]

2.2.2.3 *Atsetaatriid*

Atsetaatriid on tselluloosatsetaat, milles vähemalt 74%, kuid alla 92% hüdroksüülrühmadest on atsetüülitud. Atsetaatriidu toodetakse puidutselluloosist või puuvillajäätmetest ning kiud saadakse kuivketrusmenetlusega. Atsetaatriid pole keemiliselt eriti stabiilne ning kontsentreeritud happed, alused ja pleegitusvahendid kahjustavad kiudu. Atsetoonis atsetaatriid lahustub. Kiud põleb ühtlaselt ning põlemisel eraldub äädika lõhn. [9]

2.2.3 Sünteetilised kiud

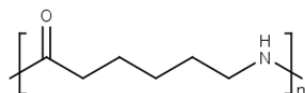
Sünteetilisteks nimetatakse kiude, mis on valmistatud sünteetilistest kõrgmolekulaarsetest ühenditest. Kõrgmolekulaarsed ühendid on moodustatud madalmolekulaarsete ühendite baasil, mida saadakse kivisöest, naftast või looduslikust gaasist. [2]

2.2.3.1 *Polüamiidkiud ehk nailon*

Polüamiid on ühine nimi alifaatsetele polüamiididele ning neid klassifitseeritakse vastavalt nende koostises olevatele alifaatsetele süsinikele. Polüamiidide struktuur ja omadused on väga sarnased, väljaarvatud sulamistemperatuur. [1] Põletamisel polüamiid sulab ning sellest jääb alles kõva hõõguv kera. Põletamise käigus eraldub sellerit meenutav lõhn. [10]

2.2.3.1.1 *Nailon 6 (kapronkiud)*

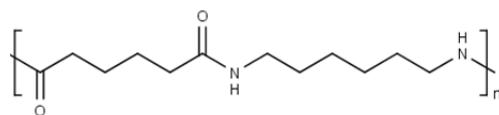
Nailon 6 polümeer ehk kapron moodustub kaprolaktaami polümeerumisel. [2]



Joonis 3. Polükaprolaktaami keemiline struktuur

2.2.3.1.2 Nailon 6,6 (aniidkiud)

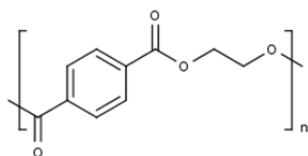
Aniidkiu keemiline koostis kujutab endast adipiinhappe ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) ja heksametüleendiamiidi ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) polümeeri. [4]



Joonis 4. Aniidkiu keemiline struktuur

2.2.3.2 Polüesterkiud

Keemiliselt koostiselt on polüester polüetüleentereftalaat, mis koosneb etüleendiooli ($\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) ning aromaatsete tereftalaathappe ($\text{HOOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOH}$) osadest [1]. Polüesterkiud ei erine väliselt teistest keemilistest kiudainetest. Polüester põleb nõrga kollase leegiga, eraldades musta nõge. Põlemisest jääb alles must kõva kera. [2]



Joonis 5. Polüetüleentereftalaadi keemiline struktuur

2.2.3.3 Polüakrüül

Polüakrülonitriil on kopolümeer, mis koosneb vähemalt 50% ulatuses akrülonitriili (CH_2CHCN) monomeeridest. Ülejäänud monomeerid on akrüülhappe estrid ($\text{CH}_2\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_n\text{H}$), vinüülatsetaat ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHCH}_2$), akrüülamiid ($\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$) ning metakrüülhappe estrid ($\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$). Neid lisatakse selleks, et parandada kiudude värvitavust, lahustuvust ning läbipaistvust. [1] Polüakrüül süttib kergesti, põleb intensiivse leegiga ning levitab tahmast suitsu. Põlemisel eritub magusavõitu lõhna. [10]

2.2.3.4 Elastaan (Spandex)

Elastaan on elastne kiud, mille koostises on vähemalt 85% ulatuses segmenteeritud polüüretaani ($(\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2)_n$). Kuigi elastaankiu osakaal tekstiilikiudude hulgas on maailmaturul alla 1% on elastaanil tähtis osa tekstiilides. Umbes pooled tekstiilmaterjalid

sisaldavad väikese koguse elastaani, mis parandab nende elastsust. [1] Elastaan põleb siniseservalise leegiga, sulab ning eritab teravat lõhna. [10]

2.3 Tekstiilikiudude määramise meetodid

Tekstiilikiudude määramiseks kasutatakse mitmeid erinevaid meetodeid. Lihtsamateks ning laiemalt levinumateks meetoditeks on kiudude mikroskoopiline vaatlemine, põletusmeetod ning lahustuvuskatsed. Uudsemate meetoditena on kasutusel erinevad instrumentaalanalüüsid, nagu näiteks infrapunane, lähiinfrapunane ja Raman'i spektroskoopia ning gaasi- ja vedelikkromatograafia. Tekstiilikiudude määramismeetodeid on pikemalt tutvustatud Lisas 1.

2.4 Infrapunaspektroskoopia

Infrapunaspektroskoopia on võnke- ehk vibratsioonispektroskoopia, mis annab informatsiooni proovis olevate keemiliste sidemete ning molekuli struktuuri kohta. Meetod põhineb molekulides neeldunud IR kiirguse intensiivsuse mõõtmisel. IR-kiirguse neeldumisel molekulides siirduvad need kõrgematele võnkeenergia nivooale ning suureneb tuumade võnkumiste amplituud. IR kiirgusega võnkeergastuseks on vajalik, et vastava võnkumise käigus muutuks molekuli dipoolmoment. [11, 12]

IR kiirguse võib jagada kolme rühma: lähi-IR, mis asub lainearvude vahemikus 14 000-4000 cm^{-1} , kesk-IR vahemikus 4000-400 cm^{-1} ja kaug-IR vahemikus 400-4 cm^{-1} . Käesolevas töös kasutatakse kesk-IR ala. [13]

Kiirelõhesti (*beamsplitter*) on interferomeetri süda, mille tööks on IR-kiire jagamine kaheks ning hiljem kiirte ühendamine üheks. Levinuimad kiirelõhestid on valmistatud järgmistest materjalidest: KBr, ZnSe ja CsI. Käesolevas töös kasutatavas masinas on CsI optika. CsI juures on positiivseks aspektiks see, et võimalik on mõõta kuni 200 cm^{-1} -ni, samas kui KBr võimaldab teostada mõõtmisi vaid 400 cm^{-1} -ni ja ZnSe vaid 700 cm^{-1} -ni. CsI negatiivseks pooleks on kõrge hügroskoopsus. [13]

Detektori töö IR spektromeetris on muuta kiirguse intensiivsus elektriliseks signaaliks. Levinuimad detektorid IR puhul on näiteks deutereeritud triglütüsiinsulfaat (DTGS) (või deutereeritud L-alaniiniga töödeldud triglütüsiinsulfaat, DLaTGS) ja elavhõbe-kaadmium-telluriid (MCT) detektor. DTGS töötab kesk-IR alas (4000-400 cm^{-1}), on võrdlemisi odav ega vaja jahutamist. Samas võrreldes MCT detektoriga on DTGS palju aeglasem ning müratase on suurem. MCT detektorid on kallimad ning vajavad jahutamist vedela lämmastikuga,

seetõttu kasutatakse neid pigem vaid olukordades, kus DTGS ei tööta. Näiteks on MCT detektorid kasutuses IR-mikroskoopides, kus vajatakse kiiremat ja kõrgema tundlikkusega detektorit. [13, 14]

Praegusel ajal on domineerivad Fourier' teisendusega ehk FT-IR spektromeetrid, mille juhtimine ja spektrite töötlemine toimub arvutite abil. FT-IR spektri saamiseks lastakse proovist IR-kiir läbi ning proovis olevatele molekulidele iseloomulikele võnkesagedustele vastava sagedusega kiirgus neeldub. Võnkesignaal (interferogramm) registreeritakse teatud aja jooksul. Saadud signaalile rakendatakse Fourier' teisendust ning saadakse IR spekter graafikus lainearv; neelduvus (läbilaskvus). [11, 15]

IR spektroskoopia korral on võimalik kasutada erinevaid tehnikaid proovi mõõtmiseks: läbiv kiir, peegeldus tehnika ning nõrgendatud täielik sisepeegeldus (ATR). [13] Käesolevas töös kasutatakse ATR tehnikat, mis sobib kõige paremini uuritava proovi tüübiga.

2.4.1 ATR-FT-IR spektroskoopia

ATR (*Attenuated Total Reflectance*) ehk nõrgendatud täielik sisepeegeldus põhineb täieliku sisepeegelduse nähtusel. Proov asetatakse ATR-kristallile ning surutakse kõrge rõhuga vastu kristalli pinda. ATR-kristalli sisemusest juhitakse kristalliga kontaktis olevale pinnale IR-kiirgust sellise nurga all, et toimuks täielik sisepeegeldus. Osa kiirgust siiski läbib proovi ning neeldub seal osaliselt. Proovist tagasi peegeldunud kiirguse intensiivsus registreeritakse ja võrreldakse seda proovita tagasi peegeldunud kiirguse intensiivsusega ning leitakse seeläbi optiline neelduvus. Selleks, et täieliku sisepeegelduse efekt toimuks peab ATR-kristalli murdumisnäitaja olema kõrgem proovi murdumisnäitajast. [11, 16]

ATR korral on väga oluline kristalli materjali valimine. Näiteks oleneb kiire sisenemissügavus ka kristalli murdumisnäitajast, samuti on kristalli juures oluline, et see oleks kõva, tugev ja vastupidav erinevat tüüpi ainetele. Käesolevas töös kasutatud ATR seadme kristallimaterjaliks on teemant, mille eelisteks on tema tugevus, vastupidavus ning lai mõõdeala ($30\,000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$). [13, 16]

ATR-FT-IR spektrid on sarnased, kuid mitte identsed tavaliste neelduvusspektritega. On olemas samad neeldumismaksimumid, kuid nende suhtelised intensiivsused ning kujud võivad olla erinevad. Samuti võivad maksimumide asukohad mõnevõrra nihkes olla. Need efektid tulenevad sellest, et kiire sisenemissügavus oleneb ATR meetodi puhul kiirguse

lainepikkusest ning proovi ja kristalli murdumisnäitajatest, kusjuures ka murdumisnäitajad sõltuvad omakorda kiirguse lainepikkusest. [13, 18]

2.4.1.1 Tekstiilikiudude uurimine ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil

ATR-FT-IR spektroskoopiline meetod on sobiv tekstiilikiudude uurimiseks, kuna sellega saab analüüsi teostada kiirelt, lihtsalt, proovi eeltöötlusteta ning proovi kahjustamata. ATR eeliseks on see, et prooviks piisab väga väikesest kogusest ning spektreid saab mõõta otse riideesemelt, ilma seda lõhkumata. IR spektroskoopia kasutamisel on positiivseks asjaoluks ka see, et meetod on hästi korratav nii instrumentaalselt kui ajaliselt, mis võimaldab koostada mahukaid andmebaase. Saab teostada nii kvalitatiivset kui kvantitatiivset analüüsi. [1]

ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil on uuritud võõrkiudude esinemist ühekomponendilistes proovides. Široka et al. uurimuses näidati, et on võimalik tuvastada teadaolevas materjalis väikseid lisakiude, mis seal olema ei peaks. [19] Uuritud on ka erinevaid looduslikke kiude. Näiteks on analüüsitud tselluloosipõhiste kiudude spektreid ning tuvastatud erinevusi nende IR spektrites. [20] Erinevatele ühekomponendilistele tekstiilikiududele on tehtud mitmeid uurimusi. Registreeritud on erinevate kiudude spektreid ning uuritud ka sünteetiliste kopolümeeride (nt polüakrüüli) koostist. [14]

Vähem on uuritud erinevaid segaproove ning tekstiiliproovi koostise tuvastamist materjali kahjustamata. Samuti on vähe teostatud klassifitseerimisi puhastele ja segaproovidele ning kvantitatiivset analüüsi.

2.4.2 Kvalitatiivne analüüs

Kvalitatiivne analüüs põhineb proovidele iseloomulikke võnkumiste maksimumide ja nende suhete uurimisel. Tundmatute proovide tuvastamiseks on võimalik interpreteerida neeldumismaksimume ning võrrelda spektreid andmebaasides olevate spektritega. Kvalitatiivse analüüsi juures on oluline esiteks kindlaks teha kas spekter on kvaliteetne ning sobib analüüsiks – baasijoon ligilähedaselt 100% läbilaskvusele, signaal-müra suhe on piisavalt kõrge ning puuduvad vee ja CO₂ neeldumised. [1, 21]

Käesolevas töös registreeriti IR spektrid erinevatest puhastest kiududest, mida saab kasutada tundmatu kiu tuvastamisel. Olulisemad neeldumismaksimumide vahemikud tekstiiliproovide korral on toodud Lisas 2.

2.4.3 Klassifitseerimine ja kvantitatiivne analüüs kasutades kemomeetrilisi meetodeid

Lisaks tavapärasele IR spektrite interpreteerimisele saab tundmatute kiudude tuvastamiseks kasutada kemomeetrilisi meetodeid. Kemomeetria tegeleb matemaatiliste ja statistiliste meetodite rakendamisega keemilistele mõõtmistele. Peakomponentide analüüs on üks laialdasemalt kasutatud kemomeetrilisi meetodeid. [22, 23]

Klassifitseerimismeetodid on kvalitatiivsed meetodid, mille abil on võimalik tundmatu proovi klassi identifitseerida – öelda millisesse materjalide klassi proov kuulub. Klassifitseerimismeetodi korral tuvastatakse tundmatu proov standardproovide järgi. [16]

Käesolevas töös kasutatakse kiudude identifitseerimiseks diskriminantanalüüsi. PCA meetodil põhinev diskriminantanalüüs on üks laialdaselt kasutatud klassifitseerimismeetodeid. Diskriminantanalüüsi järgi leitakse igale tundmatule spektrile klass, milles on spektril kõige rohkem kattuvusi. [23, 24]

Peakomponentide analüüsi käigus koostatakse algsest m dimensionaalsest (dimensionid võivad olla põhimõtteliselt mistahes omadused, näiteks neelduvused erinevatel lainearvudel, kusjuures m võib ulatuda sadadesse ja tuhandettesse) andmeruumist tunduvalt madalama dimensionaalsusega n andmeruum (n võib olla nt 3-10), kasutades ära seda, et esialgsetest m dimensionist on paljud omavahel korreleeritud (näiteks neelduvused lainearvudel, mis vastavad sama funktsionaalrühma erinevatele neeldumismaksimumidele) ning osad omadused võivad olla kombinatsioonid teistest omadustest. Need n dimensionid – peakomponentid – valitakse selliselt, et need maksimaalselt kirjeldaksid andmete varieeruvust ning oleksid üksteise suhtes rangelt ortogonaalsed (mittekorreleeruvad). Need n peakomponenti annavad edasi olulise osa esialgsest andmeruumis olevast infost. Esimene peakomponent iseloomustab kõige suuremat variatsiooni kalibreerimisspektrites. Iga järgnev peakomponent aga suurimat variatsiooni allesjäänud osast. [22, 23, 24]

Iga teadaoleva koostisega proov (kalibreerimisproov) on vaadeldav punktina sellises ruumis. Kalibreerimisproovide konkreetse omaduse kajastumise määra konkreetsetes peakomponentides nimetatakse selle omaduse *laadungiks* selles peakomponentis. Kui vastava laadungi väärtus on suur, siis on vastav peakomponent vastava omadusega suuresti korreleeritud. Sellist kalibreerimisproovide omaduste ja laadungite komplekti nimetatakse PCA mudeliks. [23]

Uuritava proovi jaoks leitakse tema omaduste baasil samade peakomponentide väärtused (nn *skoorid*) ja see võimaldab paigutada uuritava proovi punktina samasse n -dimensionaalsesse ruumi. [23]

Hästi valitud sisendomaduste korral grupeeruvad sarnaste omadustega, st samasse klassi (käesoleva töö kontekstis näiteks vill, puuvill, polüester) kuuluvad kalibreerimisproovid n -dimensionaalses ruumis lähestikku asuvate punktide kogumiteks. Vaadeldes uuritava proovi asukohta selles ruumis ja tema sattumist mõnesse neist kogumitest on võimalik määrata, millisesse klassi see kuulub. [23]

2.5 FT-IR-mikrospektroskoopia

IR-mikrospektromeeter on kombinatsioon IR-spektromeetrist ja mikroskoobist. IR-mikrospektromeetrit kasutatakse selleks, et saada IR-spektreid väga väikestest proovidest või proovi osadest. Võimalik on teostada ka kaardistamist (*mapping*), kogudes spektreid proovi pinna paljudest erinevatest kohtades. [13, 14]

IR-mikrospektroskoobi spektrid on kõrgema müratasemega kui tavalise IR-spektromeetriga registreeritud spektrid, kuna proovid on väiksemad ja arvukatel peegeldustel võivad tekkida kiirguskaod. Selletõttu kasutatakse IR-mikrospektromeetris sageli kõrge tundlikkuse ja madala müratasemega MCT detektorit. [13]

IR-mikrospektromeeter võimaldavad mõõtmisi läbi viia kolmel erineval moel: läbilaskvus, peegeldus ja sisepeegelduse režiimis. [14]

3 EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 Analüüsitavad materjalid

Standardproovideks on erinevad ühe- ja kahekomponendilised tekstiilmaterjalid, mis on saadud erinevatest ettevõtetest (Kreenholm Manufaktuur OÜ, Estonia teater), kangapoodidest (Abakhan Fabrics) ning erakogudest.

Tabel 1. Puhtad standardproovid (tabeli täisversioon on toodud Lisas 3)

Kiud	Klassifikatsioon	Proove kokku
Lambavill	Looduslik loomne	4
Siid	Looduslik loomne	5
Puuvill	Looduslik taimne	6
Lina	Looduslik taimne	5
Atsetaatkuid	Tehis	1
Lyocell / Tenzel	Tehis	2
Viskoos	Tehis	4
Polüesterkiud	Süntetiline	4
Polüamiidkiud	Süntetiline	4
Polüakrüül	Süntetiline	2

Tabel 2. Uuritavad segaproovid (tabeli täisversioon on toodud Lisas 4)

Koostis	Proovide arv	Erinevad sisaldused (%)
Puuvill – polüesterkiud	17	60-40, 50-50, 65-35, 33-67, 35-65, 55-45, 70-30
Puuvill – polüamiidkiud	2	70-30, 65-35
Puuvill – viskoos	2	65-35, 55-45
Puuvill – siid	2	40-60, 72-28
Puuvill – elastaan	2	95-5, 94-6
Puuvill – lina	3	59-41, 50-50, 70-30
Vill – polüamiidkiud	3	75-25, 80-20
Vill – polüakrüül	1	30-70
Vill – polüesterkiud	2	70-30, 44-54
Polüamiidkiud – elastaan	4	82-18, 80-20, 88-12
Polüamiidkiud – polüesterkiud	1	30-70
Polüesterkiud – viskoos	2	73-27, 50-50
Viskoos – lina	2	55-45, 70-30
Atsetaatkuid – elastaan	1	94-6

3.2 Optiline stereomikroskoop

Antud töös kasutati Leica M165 FC stereomikroskoopi, mille suurenduste vahemik on 7,3-120 korda. Võimalik on kasutada altvalgustust ja külvalgustust. Mikroskoop on ühendatud

arvutiga ning piltide töötlemiseks kasutati programmi Leica Application Suite (LAS) versioon 4.3.0.

3.3 ATR-FT-IR spektromeeter

ATR-FT-IR spektrid registreeriti kasutades teemantkristalliga ATR-mikroanalüsaatorit (*Smart Orbit*), mis on paigaldatud Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spektromeetrile.

FT-IR spektromeetril on DLaTGS detektor, Vectra Aluminum interferomeeter ja optiliseks materjaliks CsI. Smart Orbit on horisontaalne ühepõrkeline mikro-ATR-seade (ATR kristalliks oleva teemanti murdumisnäitaja on 2.4), millel on IR kiire sisenemisnurk 45° , aktiivne prooviala 1,5 mm ja võimaldab teha mõõtmisi vahemikus $10000\text{--}55\text{ cm}^{-1}$. FT-IR spektromeetri kaitsmiseks õhuniiskuse eest puhutakse pidevalt läbi spektromeetri kuiva õhku.

3.4 ATR-FT-IR spektrite registreerimine ja töötlus

Analüüsitavatele proovidele ei tehtud eeltöötlust. Kvalitatiivseks analüüsiks registreeriti ATR-FT-IR spektrid otse riietelt ja tekstiilikiududel, proove kahjustamata. Proov asetati ATR kristallile ja suruti pressiga tugevasti vastu kristalli pinda. ATR-FT-IR spektrid registreeriti neelduvuse režiimis.

Kasutati järgmisi FT-IR spektromeetri parameetreid: mõõtepiirkond: $4000\text{--}225\text{ cm}^{-1}$, lahutusvõime: 4 cm^{-1} , skanneeringute arv 128. Poolkvantitatiivse analüüsi spektritel skanneeringute arv 32.

Igast puhta kiu proovist registreeriti erinevatest kohtadest vähemalt 3 spektrit ning segaproovidest vähemalt 5 võrdlusspektrit. Poolkvantitatiivse analüüsi jaoks registreeriti igast proovist 25 spektrit proovi erinevatest kohtadest. Spektrite registreerimisel hoiti labori temperatuur $22\text{--}24^\circ\text{C}$ ja teemanti temperatuur $22.5\text{--}24.5^\circ\text{C}$ juures. FT-IR spektromeetrit juhiti ja spektreid töödeldi Thermo Electron's OMNIC programmis.

Kvalitatiivseks analüüsiks ja klassifitseerimiseks registreeriti 413 spektrit 99-st erinevast proovist, millest 322 spektrit 81-st proovist kasutati edasiseks analüüsiks. Spektrite väljajätmise põhjusteks olid valed koostisosad, spektrite kasutuskõlbmatus ning proovide ebahomogeensusest tingitud probleemid. Poolkvantitatiivse analüüsi jaoks registreeriti lisaks 7st proovist kokku 175 spektrit. Valiti segud: polüester-puuvill, vill-polüamiid ja vill-polüester. Sellised segud on väga levinud just vahekordades, kus mõlemat kiudu on piisavalt palju, et teostada poolkvantitatiivset analüüsi. Enne TQ Analyst programmi sisestamist

korrigeeriti spektreid õhu komponentide suhtes (vesi ja CO₂) nn *atmospheric suppression* korrektsiooniga, mis eemaldab spektritest segavad CO₂ ja niiskuse neeldumised. Kuna erinevate proovide baasijooned olid sageli nihkes (st ei vastanud neelduvuse väärtusele 0.00), korrigeeriti need käsitsi. Kõigi spektrite baasijoonete korrektsiooniks valiti kindlad punktid, et kõik spektrid oleksid pärast korrektsiooni võrreldavad.

Probleemid tekstiilikiudude mõõtmisel ATR-FT-IR spektromeetriga

ATR-FT-IR spektromeetriga oli raskendatud sarnaste intensiivsuste ja kvaliteediga IR spektrite registreerimine tekstiilikiududest. Neeldumiste intensiivsust ja kvaliteeti mõjutas oluliselt see, kui palju rakendati kiuproovile pressi survet. Erinevatele kiududele mõjus pressi surve aga erinevalt. Näiteks polüesterkiu korral piisas juba väikesest pressi survest, et saada hea intensiivsuse ja väikese müratasemega spekter, samas kui paljude looduslike kiudude korral vajas korrektse spektri registreerimine suuremat survet. Spektri kvaliteedile mõjus ka see, kuidas olid kiud materjalis kootud. Tihedalt kootud paksemad materjalid andsid tunduvalt parema kvaliteedi ja tugevama neelduvusega spektreid, kui näiteks õhulised kootud materjalid. Selgus ka, et IR spektri kvaliteet sõltub kiust endast. Näiteks oli raskusi polüakrüüli kiu spektrite registreerimisel - spektrite baasijooned olid korrast ära ning neelduvused jäid sageli alla 0,3. Madal oli ka signaal-müra suhe. Enamusest puhastest polüakrüülmaterjalidest ei olnud võimalik korraliku kvaliteediga spektreid saada ning segakiudude korral mõjutas isegi väike kogus polüakrüüli kogu spektri baasijoont ja kvaliteeti.

3.5 Thermo Scientific TQ AnalystTM programm

Erinevatele puhastele ja segakiudude klassidele vastab võimalikult lai standardspektrite kogum, mille abil on võimalik tuvastada tundmatute puhaste ja kahekomponendiliste proovide koostist. Kiudude klassifitseerimine ja kemomeetriline analüüs teostati Thermo Scientific TQ AnalystTM Pro Edition 8.0 programmiga. TQ Analyst'ga saab klassifitseerimiseks kasutada viite erinevat lähenemist: läheduse samastamine, kauguse samastamine, diskriminantanalüüs, standardite otsing ning QC võrdlusotsing. Mitme klassi puhul, nagu antud töös, saab kasutada diskriminantanalüüsi, kauguse samastamist ja QC võrdlusotsingut. Käesolevas töös leiti erinevate eelkatsetuste tulemusel, et planeeritud uuringu jaoks on diskriminantanalüüs sobivaim. Diskriminantanalüüs põhineb PCA meetodil ja võimaldab välja arvutada teiste standardite järgi eeldatava klassi, tänu millele on võimalik tuvastada ka seda, kui

standardproov on vale või kui programmi koostamisel määrati vale klass. Samuti annab diskriminantanalüüs uuritava proovi korral mitu võimalikku tulemuste klassi koos väärtustega, mis näitavad kaugust standardklassist. Andmete analüüsimiseks kasutati lisaks diskriminantanalüüsi tulemustele ka erinevate standardproovidega koostatud PCA graafikuid. Standardproovideks võeti võimalikult palju erinevaid ühe- ja kahekomponendilisi proove. Kalibreerimiseks kasutatud lainearvude ala $3650\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ (vahemiku valikust on pikemalt kirjas peatükis 4.4.1). Proovi läbinud IR-kiire teepikkuse korrektsiooniks valiti multiplikatiivne signaali korrektsioon (*multiplicative signal correction – MSC*). [16] MSC valikust on pikemalt kirjas peatükis 4.4.2. Thermo Scientific TQ Analyst™ Pro Edition 8.0 programmi ülesehitusest on pikemalt Lisas 5.

3.6 IR-mikrospektromeeter

Proovide homogeensuse uurimiseks kasutati Thermo Scientific Nicolet iN10 MX integreeritud FT-IR mikroskoopi, millega on võimalik registreerida FTIR spektreid ja teha analüüse ülikõrge lokaalsusega ja üliväikeste objektide pealt.

Proovide homogeensuse uurimiseks kasutati kaardistamise (*mapping*) funktsiooni. Kaardistamine teostati ATR režiimis ja selleks kasutati germaaniumist ATR otsikut ning MCT detektorit (detektori jahutamiseks kasutati vedelat lämmastikku). Mõõtepiirkonnas oli $4000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$, lahutusvõime 4 cm^{-1} , ja keskmistatavate spektrite arvuks valiti 8.

Väike tekstiilitükk asetati metallist plaadile, fikseeriti korralikult ja plaat asetati FT-IR mikroskoobi alla. Pildi funktsiooni abil valiti kaardistamiseks sobiv piirkond ja fokuseeriti. Kaardistamiseks registreeriti 294 spektrit sammuga $250\text{ }\mu\text{m}$. ATR otsik (survega 40 %) liikus igasse punkti automaatselt.

FT-IR mikroskoopi juhiti ja spektreid ning andmeid töödeldi Thermo Electron's OMNIC PICTA programmis.

4 TULEMUSED JA ARUTELU

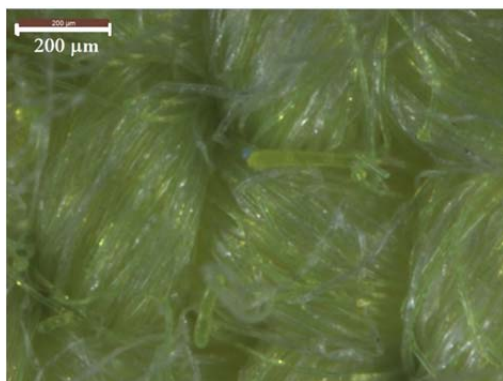
Bakalaureusetöö eesmärgiks oli läbi viia põhjalik tekstiilikiudude analüüs ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil. Töös viidi läbi tekstiilikiudude ATR-FT-IR spektrite põhjalik interpreteerimine, IR spektrite alusel klassifitseeriti kiudusid kasutades peakomponentide analüüsi, katsetati erinevate segakiudude poolkvantitatiivset analüüsi ning testiti kuivatuskatse abil kiudude niiskusesisalduse mõju IR spektritele. Kiudude identifitseerimiseks kasutati täiendava meetodina optilist mikroskoopi. Erinevate kangaproovide homogeensust määrati optilise mikroskoobiga ning IR-mikrospektrometriga.

Uurimiseks kasutati 24 erinevat tüüpi kangaproove, millest 10 koosnesid ühe- ja 14 kahekomponendilistest tekstiilikiududest. Kokku uuriti 81 kangaproovi.

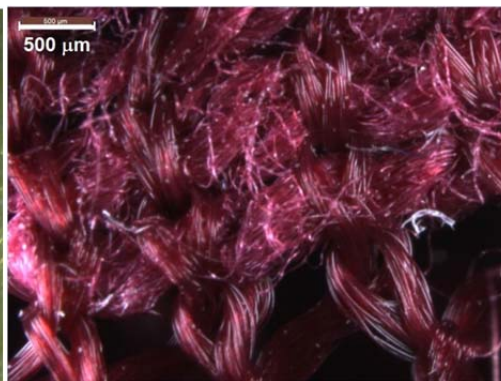
4.1 Proovide homogeensuse uurimine

Proovide homogeensuse uurimiseks kasutati optilist mikroskoopi ning tehti katseid IR-mikrospektrometriga. Tekstiiliproovide homogeensus on oluline, kuna kasutataval Smart Orbit ATR-seadmel on mõõdetava ala diameeter väga väike (1,5 mm). Homogeensust uuriti, kuna osade segaproovide korral tulid IR- spektritel välja vaid ühe tekstiiliku neeldumised.

4.1.1 Homogeensuse uurimine optilise mikroskoobiga



**Foto 1. Puuvill-polüester kiud
põimunud homogeenselt**



**Foto 2. Puuvill-polüamiid kiud
põimunud ebahomogeenselt**

Fotodel 1 ja 2 on näha erinevaid kahekomponendilisi segaproove. Esimesel juhul on puuvilla ning polüesterkiud põimunud homogeenselt ning IR spektri registreerimisel ATR-FT-IR spektrometriga liibuvad mõlemad kiud vastu ATR kristalli enam-vähem samas vahekorras,

milles nad kangas sisalduvad. Teisel juhul on erinevad kiud proovis kootud üksteise suhtes risti ning saadav IR spekter oleneb sellest, milline osa proovist vastu ATR-kristalli liibub.

Siit võib järeldada, et proovi koostise tegelikuks teadasaamiseks on vaja riide erinevatest kohtadest registreerida palju spektreid. Samuti, enne mitmekomponendiliste tekstiilide ATR-FT-IR spektroskoopilist uuringut tasub põimumist vaadelda optilise mikroskoobiga. Nii viisi tehes on kergem leida sobiv tekstiiliproovide ala, mida asetada ATR-kristallile ja see võib tagada kvaliteetsema ja kõikide kiudude neeldumisi sisaldava IR spektri saamise.

4.1.2 Homogeensuse uurimine IR-mikrospektromeetriga

Mikrospektroskoopilisel analüüsil uuriti kolme erinevat segaproovi ning tulemuste esitamiseks valiti välja parim proov – polüestri ja puuvilla segu. Proovidele tehti kaardistamine, milleks registreeriti 294 spektrit 16,25 mm² alalt.

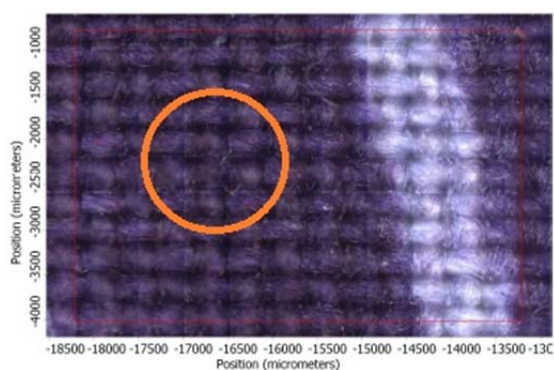


Foto 3. Polüester-puuvilla segaproovi mikroskoobi pilt

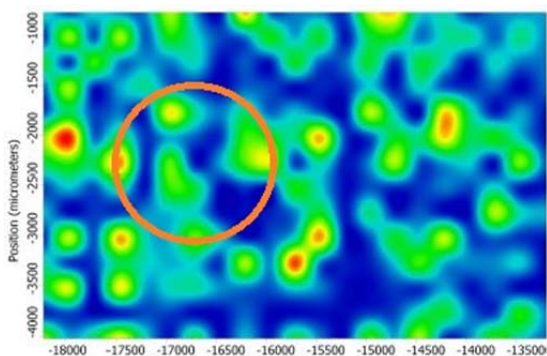


Foto 4. Polüester-puuvilla segaproovi kaardistamise tulemus

Fotodel 3 ja 4 on toodud FT-IR mikroskoobiga tehtud pilt kangast ja kaardistamise tulemus proovist, mis koosneb polüestrist ja puuvillast. Kaardistamisel kasutati neeldumismaksimumi lainearvul 1714 cm⁻¹, mis kuulub karbonüülrühma (C=O) valentsvõnkumisele ning on kõige karakteristlikum polüestri neeldumismaksimum, samas puudub see puhta puuvilla IR spektrist. Fotol 4 toodud kaardistamispildil on punasega tähistatud alad, kus neeldumine 1714 cm⁻¹ juures on kõige intensiivsem. Nendest kohtadest registreeritud spektrites on näha vaid polüestri neeldumisi ning puuduvad puuvilla neeldumised. Rohelisega ja helesinisega tähistatud aladelt registreeritud spektritel on olemas nii polüestri kui puuvilla neeldumised. Tumesinine ala tähistab seda, et puudub neeldumine 1714 cm⁻¹ juures. Tumesinised alad võivad kuuluda nii puuvilla kiududele kui ka augu kohtadele (ATR otsik on proovist läbi läinud ning proovi spektrit pole registreeritud). Oranži ringiga on tähistatud Smart Orbit ATR-

seadme teemantkristalli ala suurus, millelt tavalise ATR-FT-IR spektromeetri korral registreeritakse IR spekter. Käesoleva proovi korral on näha, et segaproov on piisavalt homogeenne, et proovist ATR-FT-IR spektreid registreerides neeldub IR-kiirgus kõrge tõenäosusega nii polüestri kui ka puuvilla kiududes (mikro-ATR spektrid erinevatest aladest on toodud Lisas 6). Samas erinevatest kanga osadest saadud spektrites on puuvilla ja polüestri osakaalud erinevad. See raskendab nende komponentide suhte kvantitatiivset määramist. Saadud tulemused näitavad, et FT-IR mikroskoobi kaardistamise (*mapping*) funktsiooni saab edukalt kasutada mitmekomponendiliste kiuproovide homogeensuse hindamisel.

4.2 Kiudude identifitseerimine optilise mikroskoopia meetodil

Optiline mikroskoopia on levinuim meetod tekstiilikiudude uurimiseks, kuna see on võrdlemisi lihtne ning odav [1]. Käesolevas töös uuriti optilise stereomikroskoobiga erinevate puhaste kiudude struktuuri.

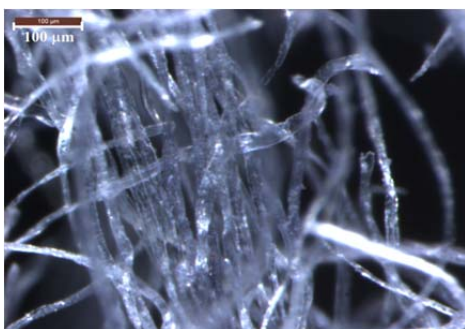


Foto 5. Mikroskoobi pilt puuvilla kiust

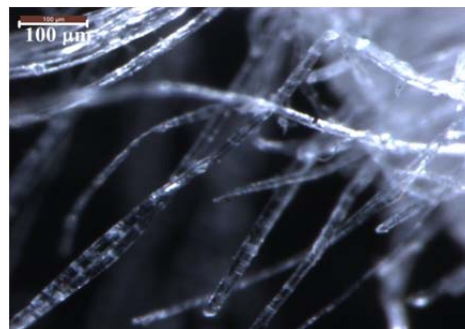


Foto 6. Mikroskoobi pilt lina kiust

Fotol 5 on näha puuvilla kiude, mis mikroskoobi all paistavad ebaühtlase pinna ning lameda läbilõikega. Lina kiud (Fotol 6) on hästi eristatav teistest kiududest tema näiliselt liigestatud kiu poolest. See tuleneb sellest, et kiud koosneb üksikutest rakkudest [5].



Foto 7. Mikroskoobi pilt villa kiust

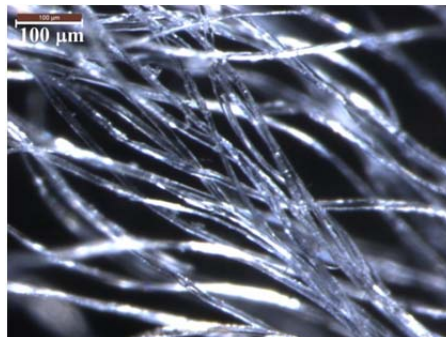


Foto 8. Mikroskoobi pilt siidi kiust

Villakiud (Fotol 7) on krobelse ning ebaühtlase pinnaga ning ümara ristlõikega. Siidikiu (Fotol 8) pind on aga sile ning läikiv. Seega on villa ja siidi eristamine optilise mikroskoobi abil lihtne. Vanasti tuvastati siidikiudu tema läbimõõdu järgi, kuna see oli kõige peenem kiud, kuid alates mikrokiudude tootmisest on see raskendatud ning siidikiu tuvastamiseks on vaja lisaks kasutada teisi meetodeid peale visuaalse vaatlemise [1].

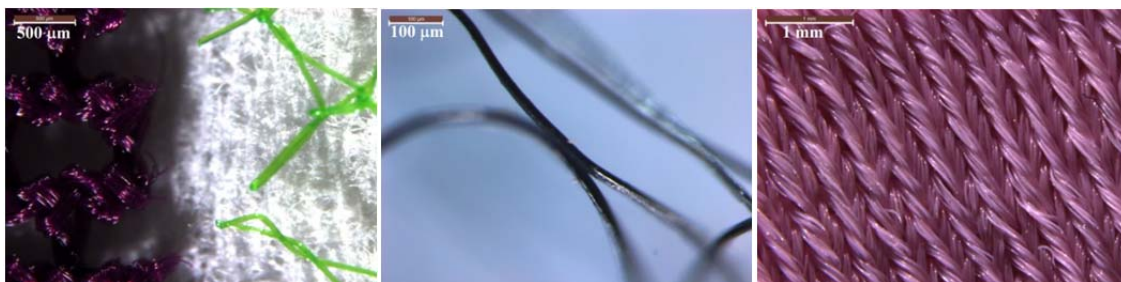


Foto 9. Polüesterkiud

Foto 10. Polüakrüülkiud

Foto 11. Polüamiidkiud

Süntheetilised kiud nagu polüesterkiud (Fotol 9), polüakrüül (Fotol 10) ja polüamiidkiud (Fotol 11) on ühtlase pinna ning ümara läbilõikega ning tavalise mikroskoobi all vaadates üksteisest eristamatud.

Segaproovide korral oli erinevate kiudude eristamine raskendatud ning sünteetilisi, tehis ning siidi kiude polnud võimalik üksteisest eristada. Tekstiiliproovide puhul mõjutas kiu tuvastamist ka proovi värvus – tumedaks värvitud proovide korral oli raske näha näiteks puuvilla keerdumust, mille järgi tavaliselt kiudu tuvastatakse.

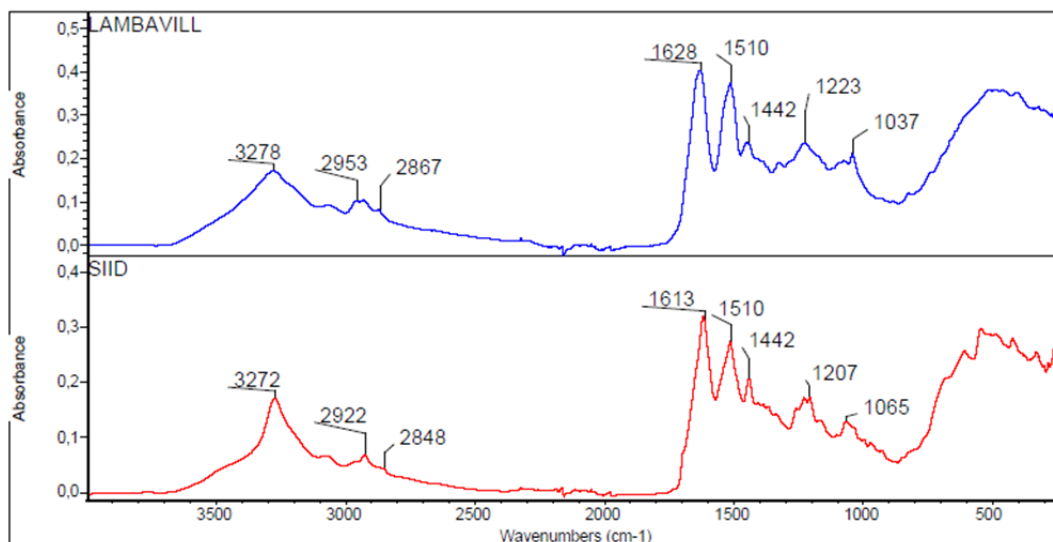
Kokkuvõtvalt võib öelda, et üldiselt on optilise mikroskoobiga võimalik eristada erinevaid looduslikke kiude üksteisest. Tehis- ja sünteetilisi kiude ainult mikroskoobi abil eristada ei saa ning nende analüüsimiseks on vaja teisi analüüsimeetodeid.

4.3 Kiudude ATR-FT-IR spektrite interpreteerimine

Igale ühekomponendilisele kiule leiti iseloomulikud neeldumised ning sarnaste spektrite korral piirkonnad, mille abil kiude eristada. Lisades 7-15 on toodud erinevate puhaste kiudude ATR-FT-IR spektrid koos põhjalike interpreteerimistabelitega. Lisades 16-24 on toodud erinevate segaproovide spektrid ja nende võrdlus vastavate puhaste proovide IR-spektritega.

4.3.1 Looduslikud loomsed kiud

Lambavill ja siid on mõlemad valgulise koostisega kiud. Valkudes on aminohappejäägid seotud peptiidsidemetega (-CO-NH-) pikkadeks ahelateks. Villa põhikoostiseks on keratiin ning siidil fibroiin, seega on nende spektrid väga sarnased [5].

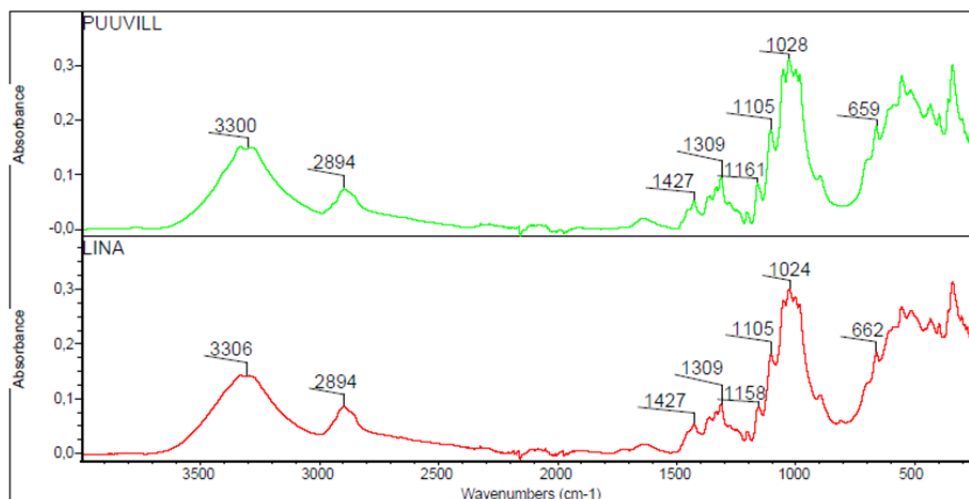


Joonis 6. Lambavilla ja siidi ATR-FT-IR spektrid

Neeldumismaksimum 3400-3100 cm^{-1} juures kuulub N-H ning O-H sidemete valentsvõnkumistele. Need asuvad samas piirkonnas, kuid erinevad üksteisest neeldumise kuju poolest. N-H korral on neeldumismaksimum kitsam ning teravam, O-H korral laiem ning ümaram. Siidi korral on neeldumismaksimum omakorda mõnevõrra kitsam kui villal. Neeldumised ligikaudu 1620 ja 1510 cm^{-1} juures kuuluvad amiid I ja amiid II võnkumistele, mis on kombineeritud võnkumised karbonüülrühma ja C-N sideme vahel. Amiid I neeldumine kuulub C=O valentsvõnkumisele (–CONH–) ja amiid II maksimum C-N-H võnkumistele. Nende neeldumiste ja 1442 cm^{-1} juures olevate C-H deformatsioonvõnkumiste põhjal on võimalik ära tunda valgulisi aineid. Villa ja siidi spektrite suurimad erinevused ilmnevad „näpujäljepiirkonnas“ 700-225 cm^{-1} . [11, 12, 17]

4.3.2 Looduslikud taimsed kiud

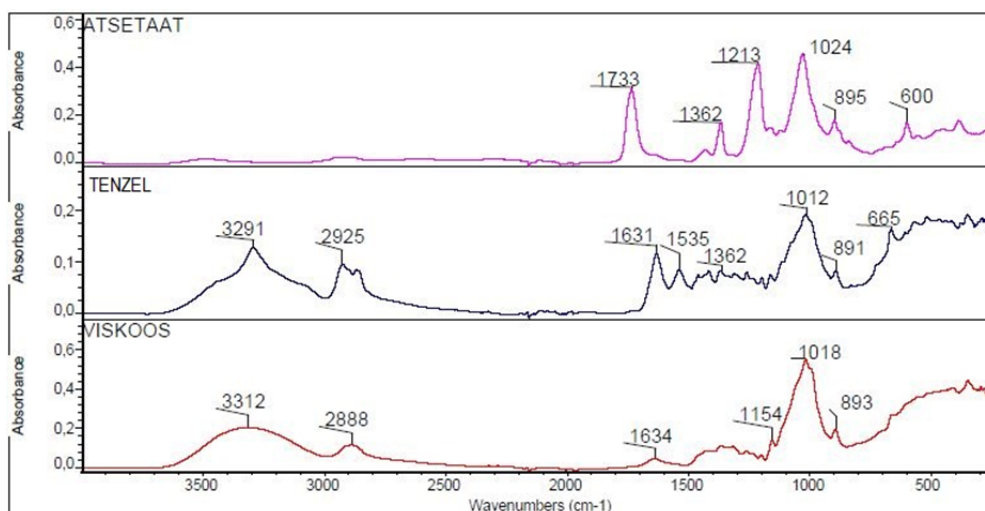
Puuvill ja lina koosnevad mõlemad põhiliselt tselluloosist ning seetõttu on nende IR spektrid üksteisest praktiliselt eristamatud.



Joonis 7. Puuvilla ja lina ATR-FT-IR spektrid

Neeldumismaksimum lainearvude vahemikus $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ kuulub tselluloosi O-H valentsvõnkumisele, 2894 cm^{-1} juures aga C-H valentsvõnkumisele. Neeldumised lainearvude vahemikus $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ vastavad C-O valentsvõnkumistele. [11, 12, 17]

4.3.3 Tehiskiud



Joonis 8. Atsetaatkiu, Tenzeli ja viskoosi ATR-FT-IR spektrid

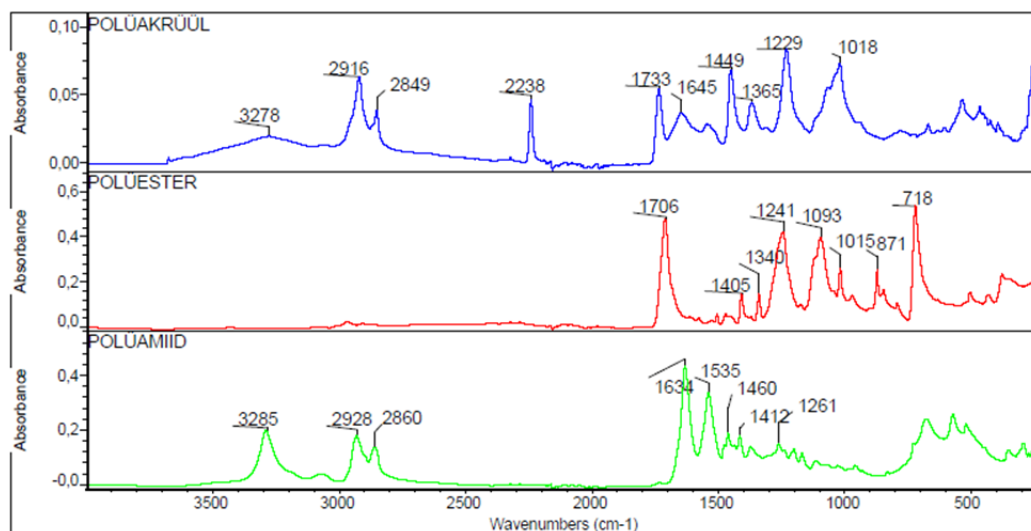
Atsetaatkiu, Tenzeli ja viskoosi suurimad erinevused tulevad välja juba lainearvude vahemikus $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, kus atsetaatkiul neeldumine puudub, Tenzeli korral on neeldumismaksimum aga kitsam ja teravam kui viskoosil. Madalamatel lainearvudel on näha, et Tenzelil on tugevad amiid I ja II neeldumised, mis teistel puuduvad ning ainult atsetaatkiul on karbonüülrühma neeldumismaksimum 1733 cm^{-1} juures. [11, 12, 17]

Atsetaatrikiule iseloomulikud neeldumised asuvad 1733, 1213 ja 1024 cm^{-1} juures. Neist esimene kuulub C=O valentsvõnkumisele ja kaks ülejäänut C-O valentsvõnkumisele. 1362 cm^{-1} juures asub alküülrühma C-H deformatsioonvõnkumine. [11, 12, 17]

Tenzelil (Lyocellil) on iseloomulikud neeldumised lainearvude vahemikus 3500-3000 cm^{-1} (võivad kuuluda nii N-H kui ka O-H valentsvõnkumisele), 2925 cm^{-1} (C-H valentsvõnkumine) 1631 cm^{-1} (amiid I) ja 1535 cm^{-1} (amiid II) ning 1012 cm^{-1} (C-O valentsvõnkumine) juures. [11, 12, 17]

Viskoosile on iseloomulikud O-H valentsvõnkumine lainearvude vahemikus 3600-3000 cm^{-1} ja deformatsioonvõnkumine 1634 cm^{-1} juures, C-H valentsvõnkumine 2888 cm^{-1} ning C-O valentsvõnkumine 1018 cm^{-1} juures. [11, 12, 17]

4.3.4 Sünteetilised kiud



Joonis 9. Polüakrüüli, polüestri ja polüamiidi ATR-FT-IR spektrid

Polüakrüüli suurim erinevus tuleb välja neeldumismaksimumis 2238 cm^{-1} , mis kuulub C \equiv N võnkumisele. Polüestri tunneb ära intensiivse karbonüülrühma (1706 cm^{-1}) neeldumise ja karakteristlike C-O neeldumiste järgi. Polüamiidi iseloomustavad amiid I ja II neeldumised 1630 ja 1530 cm^{-1} juures. [11, 12, 17]

Polüakrüülile on kõige iseloomulikum neeldumismaksimum 2238 cm^{-1} juures, mis näitab C \equiv N sideme olemasolu. Neeldumine 1733 cm^{-1} juures kuulub C=O valentsvõnkumisele ning 1449 cm^{-1} juures C-H deformatsioonvõnkumisele. Neeldumine 2849 cm^{-1} juures kuulub C-H valentsvõnkumisele. [11, 12, 17]

Polüesterkiule kõige iseloomulikumat neeldumised asuvad 1706 cm^{-1} juures ($\text{C}=\text{O}$ valentsvõnkumine) ja lainearvude vahemikus $1250\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ (C-C-O-C fragmendile vastavad C-O valentsvõnkumised). Tugev neeldumismaksimum 718 cm^{-1} ümber kuulub C-H deformatsioonvõnkumisele (C-H rocking fragmendis $\text{C-CH}_2\text{-}$). [11, 12, 17]

Polüamiidkiu iseloomulikumat neeldumismaksimumid asuvad 3285 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} ja 1535 cm^{-1} juures. Need kuuluvad vastavalt N-H valentsvõnkumisele, $\text{C}=\text{O}$ valentsvõnkumisele ja C-N-H võnkumisele. [11, 12, 17]

4.3.5 Kuivatuskatse

Kuivatuskatse viidi läbi puuvilla, lina ja lambavilla kiududega, kuna nende võime õhust niiskust imada on suurim. Proovide kuivatamiseks kasutati kuivatuskappi temperatuuriga 50°C ning registreeriti ATR-FT-IR spektromeetril 8 IR spektrit kuivatusvahemikega 5-5-5-5-10-15-20 minutit. Temperatuur valiti pigem madalam, et mitte kahjustada proove. IR spektrite põhjal võib öelda, et toatemperatuuril laboritingimustes hoitavate proovide puhul ei mõjuta õhuniiskust märgatavalt spektri kuju. Lambavilla korral on N-H ja O-H neeldumise juures ($3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) näha esimese spektri (enne kuivatamist) korral veidi laiemat joont, mis võib tulla H_2O sisaldusest kius. Kuid kuna erinevus on väga väike, ei loetud proovide kuivatamist vajalikuks. Kõik registreeritud IR spektrid on toodud Lisas 25.

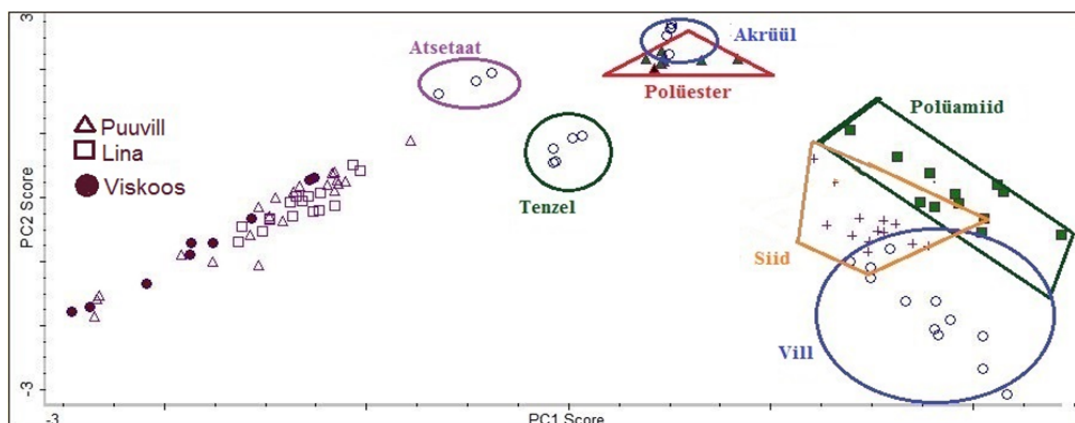
4.4 Kiudude klassifitseerimine IR spektrite alusel

Kiudude klassifitseerimine viidi läbi TQ Analyst Pro programmiga ning klassifitseerimiseks kasutati diskriminantanalüüsi, mis põhineb peakomponentide analüüsi (PCA) meetodil. Tulemusi analüüsiti erinevate kiudude peakomponentide väärtuste põhjal. PCA viidi läbi nii ühekomponendiliste kiudude kui ka segakiudude jaoks. Graafikute jaoks kasutati esimest ja teist peakomponenti (vastavalt PC1 ja PC2), kuna need iseloomustasid suurimat varieeruvust ning erinevad kiuklassid eralduvad nende peakomponentide järgi kõige paremini.

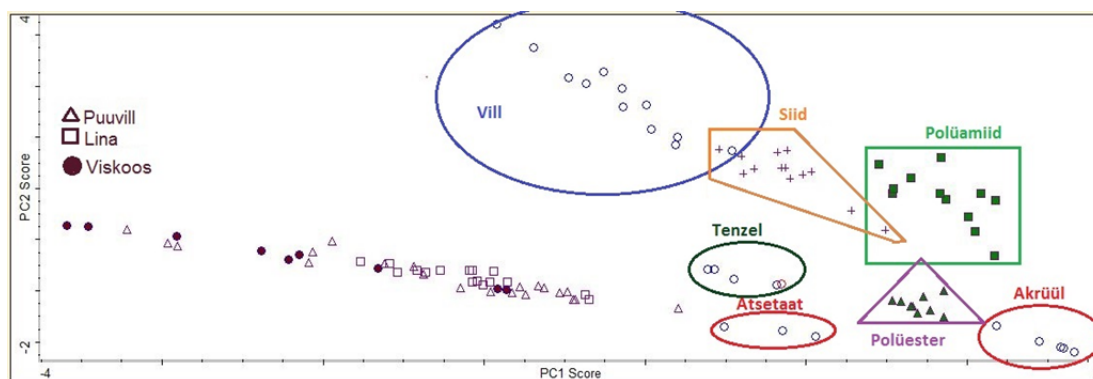
4.4.1 Lainearvude vahemiku valimine

TQ Analyst Pro programmis saab PCA analüüsil kalibreerimiseks valida erinevaid lainearvude vahemikke, mida parima tulemuse saamiseks ka katsetati. Analüüsi viidi läbi kahel moel. Esimesel juhul valiti 20 erinevat kitsast lainearvude piirkonda, kusjuures jälgiti, et

kõigi erinevate kiutüüpide olulisemad neeldumismaksimumid oleksid kaetud. Teisel juhul võeti kalibreerimiseks üksainus lai lainearvude vahemik: $3650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$.



Joonis 10. Ühekomponendiliste kiudude peakomponentide analüüsi tulemused (PC1 ja PC2), kasutades kalibreerimiseks 20 kitsast piirkonda



Joonis11. Ühekomponendiliste kiudude peakomponentide analüüsi tulemused (PC1 ja PC2), kasutades ühte laia spektriala $3650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$

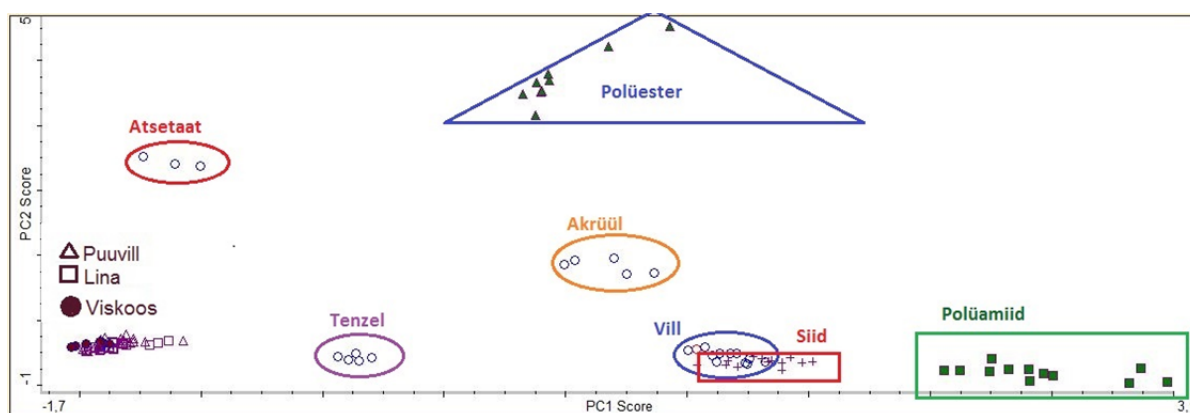
Joonised 10 ja 11 kujutavad peakomponentide tulemusi, mis on saadud vastavalt mitme kitsa ja ühe laia lainearvude vahemiku kasutamisel. On näha, et ühe laia lainearvude vahemiku kasutamine võimaldab paremini erinevat tüüpi kiude eristada, sealhulgas neid, mille spektrid on muidu väga sarnased. Näiteks IR spektrites siidi, villa ja polüamiidi olulisemad neeldumised asuvad samades kohtades, kuid neeldumiste kujud erinevad üksteisest. See erinevus tuleb paremini välja kui kasutada laia vahemikku, mitte kitsaid piirkondi. Erinevused tulevad välja ka „sõrmejäljepiirkonnas“ ($1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$), mis aitab muidu sarnaseid kiude üksteisest eristada.

Suur punktide hajuvus samade kiudude PCA analüüsi puhul tuleneb sellest, et riideproovid ei ole identsed. Eriti tuleb see välja looduslike kiudude puhul, mille korral varieeruvad oluliselt erinevad lisandid kiududes. Näiteks oleneb lina ja puuvilla korral lisandite sisaldus selles, kui

palju tekstiili tootmisel toorainet pesti ja leotati [5]. Samuti võivad spektrite erinevusi teatud määral mõjutada värvained ja mustus kiuproovides.

4.4.2 Proovi läbimõõdu korrektsioon

ATR spektroskoopias sõltub kiirguse sisenemissügavus proovi (ja sellest tulenevalt efektiivne proovikihi paksus) mitmetest faktoritest: proovi ja kristalli vaheline kontakt, proovi murdumisnäitaja, kiirguse lainepikkus, temperatuur. Tulenevalt faktorite paljususest on raske tagada, et kiirguse sisenemissügavus on kõigi proovide puhul sama: proovide murdumisnäitajad on mõnevõrra erinevad, samuti nende nakkumine ATR kristalliga. Seetõttu on loodud võimalusi tarkvaraliselt sisenemissügavust korrigeerida. Kasutatav tarkvara pakub selleks kahte võimalust: võib võtta kiirguse sisenemissügavuse konstantseks või rakendada sellele nn multiplikatiivset signaali korrektsiooni (MSC). Konstantse sisenemissügavuse korral eeldatakse, et IR-kiir läbib proovis alati sama teepikkuse. MSC kasutatakse juhul, kui on teada, et kiire teepikkus erinevates proovides võib olla erinev, kuid ei ole teada kui palju täpselt. MSC meetodi korral kompenseeritakse erinevused IR-kiire teepikkuses spetsiaalse matemaatilise funktsiooni abil. [24]



Joonis 12. Ühekomponendiliste kiudude peakomponentide analüüsi tulemused (PC1 ja PC2), multiplikatiivse signaali korrektsiooni (MSC) korral

Käesolevas töös valiti kasutamiseks MSC, kuna selle korrektsiooni korral koondatakse kõige paremini kokku sarnased proovid ning eraldatakse üksteisest erinevad kiuklassid. Näiteks looduslike taimsete kiudude ja viskoosi proovid, mis konstantse teepikkuse korral olid väga laiali ning ulatusid otsapidi teiste proovidega kokku (Joonis 11), on MSC korral kompaktselt koos (Joonis 12). Sisuliselt ainsaks puuduseks MSC meetodi kasutamisel on villa ja siidi märgatav kattumine.

4.4.3 Puhaste kiudude klassifitseerimine

Analüüsiks kasutati 10 levinumat tekstiilikiu klassi, kokku 108 spektrit. Registreeritud spektrite abil koostati TQ Analyst Pro programmiga diskriminantanalüüsi meetod, mille abil on võimalik liigitada tundmatuid kiudusid uuritud klassidesse. Seda on samuti võimalik teha diskriminantanalüüsi aluseks oleva PCA analüüsi põhjal (Joonis 12).

Meetodi kontrollimiseks kasutati igast klassist ühte kontrollproovi. Kontrollproovide tulemused on toodud Lisas 26 Tabelis 12.

Kaugus klassist näitab, kui sarnane on uuritav proov kalibreerimisproovile. Näiteks villa proovi korral on kaugus villa standardist umbkaudu 1, siidist aga on kaugus 2 (mõlemad kaugused on esitatud suhtelistes ühikutes). Tabeli järgi on näha, et koostatud meetod eristab puhtaid kiude hästi. Rohelise värviga on tähistatud proovid, mille korral meetod tuvastas kiu tüübi õigesti ning lillaga need, mis valesti. Probleemiks on lina ja puuvilla eristamine. Need kaks kiutüüpi ei ole IR spektrite põhjal eristatavad ning appi tuleb võtta uuringud optilise mikroskoobiga. Villa proovi korral on kaugus siidist samuti üsna väike ning kahtluse korral võib lisaks uurida proovi mikroskoobiga. Viskoosi spektrid, mis PCA graafikul langesid kokku lina ja puuvillaga, suudab programm siiski eristada ning uuritava proovi kaugus linast on keskmiselt 1,28 võrra suurem kui viskoosist.

4.4.4 Segakiuproovide klassifitseerimine

Analüüsiks kasutati 10 puhast ning 14 erinevat kahe komponendilist kiuklassi. Erinevaid segaproove oli 44, kokku 217 spektrit. PCA graafik on toodud Lisas 27 Joonisel 22.

PCA graafiku järgi on näha, et erinevad segakiuproovid paigutuvad ruumiliselt üldjuhul vastavate puhaste standardproovide vahele.

Meetodi katsetamiseks uuriti kaheksat kontrollproovi (tulemused on toodud Lisas 28 tabelis 13). Igast proovist registreeriti viis spektrit (ühel juhul kuus) proovi erinevatest kohtadest. Nagu tabelist näha, on kahe segaproovi (puuvill-polüamiid ja puuvill-polüester) korral tuvastatud kõigil viiel katsel õige seguproov. Kahe proovi korral (vill-polüakrüül, polüamiid-elastaan) osadel juhtudel segu, osadel juhtudel ainult üks kiududest. See on tingitud proovi ebahomogeensusest ning osade mõõtmiste korral on ATR-kristalli vastu liibunud vaid üks kiududest. Tehes proovist palju erinevaid katseid ning tulemusi keskmistades, on aga võimalik tuvastada proovi tõeline koostis. Kolme proovi korral tuli välja ka lina ja viskoosi

spektrite sarnasus, kui viskoos-polüester segu asemel tuvastati lina-viskoos. Alljärgnevalt on analüüsitud igat kontrollproovi eraldi.

Vill-polüakrüül segaproov

Villa ja polüakrüüli seguproovi korral tuvastati kolmel korral viiest õige segu ning kahel korral vaid üks kiududest – akrüül. See on tingitud tõenäoliselt sellest, et proov pole piisavalt homogeenne ning kahe katse korral liibus vastu ATR-kristalli vaid polüakrüül. Kaugus klassis on nende spektrite korral väga suur ning võib tulla sellest, et polüakrüüli sisaldavate tekstiiliproovide spektrite registreerimine on problemaatiline ning spektrite baasijooned pole isegi pärast korrastamist ideaalsed ning madal signaal-müra suhe võib mõjutada tulemusi.

Viskoos-polüester segaproov

Mõlema viskoosi ja polüestri segu korral tuvastati kolmel korral viiest õige segu ning kahel korral lina-viskoos segu. Antud juhul jäid ATR-kristallile rohkem viskoosi kiud ning viskoosi ja lina spektrite sarnasuse tõttu ei erista programm neid üksteisest segude puhul nii hästi. Antud juhul tuleb mikroskoobiga üle kontrollida, milline kolmest tselluloosipõhisest (lina, puuvill, viskoos) kiust tegelikult proovis esineb. Teades aga, et tegu on ühega neist kolmest kiust, on võimalik neid mikroskoobi all üksteisest eristada.

Puuvill-elastaan segaproov

Puuvilla ja elastaani segu korral tuvastati jällegi ühel korral viiest vale segu. Õige segu asemel tuvastati lina ja puuvilla segu, mis tuleneb sellest, et lina ja puuvilla spektrid on üksteisest eristamatud ning ei tehta vahet puuvillal, lina ja puuvill-lina segul. Elastaani sisaldus on tekstiilmaterjalides tavaliselt väga madal (1-5%) ning seetõttu ei pruugi igas spektris elastaani neeldumised ilmnedagi.

Polüamiid-elastaan segaproov

Antud polüamiid-elastaan segu korral on taaskord probleemiks see, et elastaani neeldumised spektris ei ilmnenu, kuna ATR-kristalli vastu on enamasti liibunud vaid polüamiidi kiud. Probleemiks võib olla see, et elastaani kiud ei ole proovides ühtlaselt jagatud. Näiteks on elastaani lisatud rohkem pigem käiste ja kaeluste juurde, kus on vaja riide paremat venivust. Spektreid registreeriti riideeseme erinevatest kohtadest, kuid ilmselt polnud see piisav.

Vill-polüester segaproov

Vill-polüester proovi korral tuvastati ühel korral viiest vale segu (puuvill-polüester), teised neli tulemust aga olid korrektsed. Antud juhul aitab taaskord tõenäoliselt rohkemate spektrite mõõtmine ning vajadusel mikroskoobiga üle kontrollimine.

Puuvill-polüamiid ja puuvill-polüester segaproovid

Mõlema proovi puhul tuvastati kõigil viiel katsel õige segu. Sellest võib järeldada, et tegu oli üsna homogeensete proovidega ning ATR-kristalli vastu liibusid mõlemad kiud.

Uuritavate proovide analüüsist võib järeldada, et selleks, et meetod oleks reaalselt kasutatav kõikide ühe- ja kahekomponendiliste proovide tuvastamiseks, oleks vaja tabelit täiendada rohkemate erinevate segaproovidega. Spektreid oleks vaja kõikidest võimalikest segudest ning igast seguklassist erinevate kvantitatiivsete sisalduste juures. Hinnanguliselt võib öelda, et igast segaproovist oleks vaja registreerida vähemalt 10 spektrit proovi erinevatest kohtadest. Segakiudude edukaks analüüsiks on proovidest vaja registreerida palju spektreid erinevatest kohtadest, kuna kiud ei asetse tekstiilmaterjalides ühtlaselt. Paljude IR spektrite registreerimisel ning mikroskoobi abi kasutades on aga võimalik edukalt tuvastada erinevaid segaproove.

4.5 Poolkvantitatiivne analüüs

Poolkvantitatiivse analüüsi jaoks koostati erinevate protsentuaalsete sisaldustega kahekomponendiliste tekstiiliproovide ja neile vastavate ühekomponendiliste standarditega PCA graafikud. Eesmärgiks oli koostada PCA graafiku abil n-ö kalibreerimisgraafik, mille abil saab tundmatu segaproovi umbkaudse protsentuaalse sisalduse välja lugeda PCA graafikult. Igast segaproovist registreeriti 25 spektrit ning TQ Analyst Pro programmi abil saadi nendest keskmistatud spekter. Poolkvantitatiivse analüüsi korral on tegu esialgse katsega, et teada saada, kas sellistelt teostatav analüüs on üldse võimalik.

4.5.1 Puuvilla ja polüestri kiudude segaproovide poolkvantitatiivne analüüs

Puuvilla ja polüestrit sisaldavate segakiudude korral kasutati kolme segaproovi järgmiste komponentide vahekordadega (puuvill : polüester) 65 % : 35 %, 50 % : 50 % , 35 % : 65 %. Poolkvantitatiivse analüüsi PCA graafik on toodud Lisas 29 Joonisel 23.

Joonisel 23 on näha PCA graafikut puuvilla, polüestri ja nende segude IR spektritest. Värviliselt on tähistatud programmi koostatud keskmistatud spektrid. Poolkvantitatiivse analüüsi juures on vajalik kasutada keskmistatud spektreid, kuna enamasti on tekstiiliproovid ebahomogeensed ning vaid paljudest IR spektritest võetud keskmine annab proovi tegeliku kvantitatiivse sisalduse. On näha, et kuigi proovide sisaldused ei asetse PCA graafikul lineaarselt on võimalik erinevad sisaldused järjestada vastavalt puhaste standardite vahele. Segaproov kus, puuvilla on rohkem, asetseb graafikul rohkem puhta puuvilla pool ning 65 % polüestri sisaldusega segaproov asub rohkem puhta polüestri pool. Kasutades palju laiemat kalibreerimisproovide vahemikku ning homogeensemaid standardproove, on võimalik koostada kalibreerimisgraafik, mille abil saaks tuvastada tundmatute segaproovide komponentide sisaldusi. Poolkvantitatiivsele analüüsile peab eelnema klassifitseerimine, mille abil on võimalik saada teada, millised kiud proovis esinevad.

4.5.2 Villa segud polüamiidi ja polüestriga – poolkvantitatiivne analüüs

PCA graafik poolkvantitatiivse analüüsi jaoks koostati ka villa, polüamiidi ja polüestri segude jaoks. Kasutatavad proovid olid: 75% vill : 25% polüamiid, 80% vill : 20% polüamiid, 70% vill : 30% polüester ja 45% vill : 55% polüester. PCA graafik on toodud Lisas 30 Joonisel 24.

Joonisel 24 on kujutatud PCA graafik, kus on kolme ühekomponendilise ja kahe erineva kahekomponendilise proovi IR spektrid. Mõlema erineva segu jaoks on kasutatud kahte erinevat komponentide sisaldust. Värviliselt on tähistatud keskmistatud spektrid. Need on sellised spektrit, mis vastavad kõige lähedasemalt tegelikule komponentide sisaldusele proovis. Joonisel on näha, et villa ja polüamiidi ja villa ja polüestri segakiudude punktid paigutuvad graafikul küllaltki hästi vastavate puhaste kiudude keskmistatud punktide vahele ning segakiud on järjestatud õigesti (suurema villa sisaldusega proovide punktid on villale lähemal). See võimaldab väita, et kasutades suuremat hulka standardsegusid saab koostada kalibreerimisgraafiku, mille abil on võimalik tuvastada tundmatute segakiudude protsentuaalseid sisaldusi. Selleks, et tundmatu kiu võimalikult täpset sisaldust teada saada, peab proovist registreerima palju spektreid proovi erinevatest kohtadest. Seda on vaja selleks, et keskmistada lokaalsed erinevused vastu ATR kristalli liibuvate kiudude arvudes.

Esialgsed poolkvantitatiivse analüüsi katsetused näitasid, et reaalse kalibreerimisgraafiku jaoks on vaja teostada lisakatsed palju rohkemate erinevate standardproovidega, mille kvantitatiivsed sisaldused varieeruvad laias vahemikus.

5 JÄRELDUSED

- ATR-FT-IR spektromeeter võimaldab registreerida tekstiilproovidest spektreid kiirelt, lihtsalt ning proove kahjustamata. Spektreid saab registreerida otse riideesemetelt, ilma et peaks riidest proovi osa välja lõikama.
- ATR-FT-IR spektrite interpreteerimisel on võimalik eristada üksteisest erinevaid looduslikke, tehis ning sünteetilisi kiude.
- Lina, puuvilla ja viskoosi eristamine ainult ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodi abil on võimatu. Siidi ja villa eristamine ATR-FT-IR spektroskoopia abil on raskendatud. Samas täiendades meetodit optilise mikroskoobiga on mõlemas grupis võimalik kiude üksteisest eristada.
- Osade kiudude, nagu näiteks poliakrüül, ATR-FT-IR spektrite registreerimine on problemaatiline ning vajab lisa tööd ja uurimist. Samuti on ATR-FT-IR spektromeetriga registreerides suur erinevus spektrite kvaliteedis ja neeldumiste intensiivsustes.
- Kuigi paljud looduslikud kiud on märkimisväärselt hügroσκοopsed, ei mõjuta õhuniiskus toatemperatuuril hoitavate proovide spektreid oluliselt.
- Optilise mikroskoobi ning IR-mikrospektromeetri abil on võimalik uurida tekstiilproovide homogeensust. Proovide homogeensus on käesoleva töö analüüsi juures väga oluline, kuna ATR-FT-IR-spektromeetril teemantkristalli mõõdetav ala on väga väike. Kuna tekstiilproovid on väga ebahomogeensed, tuleb registreerida palju spektreid proovi erinevatest kohtadest ja neid keskmistada.
- Kemomeetriliste meetoditega, nagu peakomponentide analüüs, on klassifitseerimise abil võimalik tuvastada tundmatuid ühe- ja kahekomponendilisi kiuproove.
- Tundmatute segaproovide edukaks tuvastamiseks on klassifitseerimismeetodi jaoks vaja spektreid kõikidest võimalikest erinevatest segaproovide klassidest. Erinevatest segudest on vaja ka erineva kvantitatiivse koostisega proove.
- Samasse kiuklassi kuuluvad, kuid erineva päritoluga tekstiilproovide IR spektrid võivad üksteisest mingil määral erineda, kuna tekstiilkiudude spektreid mõjutavad teatud määral nii proovis olevad värvained, mustus kui ka kiudude töötlemisprotsessid. Seetõttu on näha, et peakomponentide tabelis asuvad paljud samast klassist pärit kiud hajusalt ning see võib mõjutada tulemusi.

- Esialgsed tulemused näitavad, et kasutades peakomponentide analüüsi on võimalik segaproovide korral teha poolkvantitatiivset analüüsi, mille abil saab teada segaproovis individuaalsete kiudude umbkaudse protsentuaalse sisalduse.

6 KOKKUVÕTE

Käesoleva bakalaureusetöö käigus viidi ATR-FT IR spektroskoopilist meetodit kasutades läbi tekstiilikiudude põhjalik kvalitatiivne analüüs ja klassifitseerimine ning uuriti segakiududest proovide poolkvantitatiivse analüüsi võimalusi. Täiendava info saamiseks kasutati lisaseadmetena optilist stereomikroskoopi ning IR-mikrospektromeetrit.

Koostati erinevate puhaste ja kahekomponendiliste tekstiilikiudude ATR-FT-IR spektrite kogumik ning lisaks teostati nende IR spektrite põhjalik interpreteering. Uuritavaid tekstiilproove oli kokku 81 ning need olid pärit erinevatest ettevõtetest, kangapoodidest ning erakogudest. Sellise tekstiilikiudude võrdlusspektrite kogumiku olemasolu võimaldab nüüd tundmatute riidekiudude lihtsamat ning kiiremat tuvastamist IR spektrite abil.

Erinevate puhaste kiudude ja kahekomponendiliste tekstiilide homogeensuse analüüsimiseks viidi läbi mikroskoopilised ja IR-mikrospektroskoopilised uuringud. Homogeensust uuriti, kuna mitmete kahekomponendiliste tekstiilide ATR-FT-IR spektrite registreerimisel ei kajastunud mõlema kiu neeldumised spektris. Järeldati, et täpsema koostise teadasaamiseks on vaja registreerida IR spektreid mitmest erinevast kohast üle tekstiiliproovi.

IR spektrite alusel viidi läbi tekstiilikiudude klassifitseerimine, kasutades diskriminantanalüüsi ja peakomponentide analüüsi. Kokku analüüsiti 10 erinevat ühekomponendilist ning 14 erinevat kahekomponendilist kiuklassi. Leiti, et klassifitseerimismeetodi abil on võimalik tuvastada erinevaid ühe- ja kahekomponendilisi tekstiilproove. Selleks, et klassifitseerimine oleks edukas on tarvis väga palju erinevaid kiuklasse ning erinevate kvantitatiivsete sisaldustega standardproove. Üksteisest oli võimalik eristada peaaegu kõik erinevad kiutüübid v.a puuvill-lina-viskoos ning raskusi tekkis ka villa ja siidi eristamisega.

Analüüsiti veel segaproovide poolkvantitatiivse analüüsi võimalusi ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodiga. Esialgsed tulemused näitavad, et kasutades peakomponentide analüüsi, on võimalik segaproovide korral teha poolkvantitatiivset analüüsi, mille abil saab teada segaproovis individuaalsete kiudude umbkaudse protsentuaalse sisalduse.

Tehtud uuringud näitavad, et ATR-FT-IR spektroskoopia, koos optilise mikroskoobiga, on sobiv meetod erinevate ühe- ja kahekomponendiliste tekstiilikiudude kvalitatiivseks analüüsiks, klassifitseerimiseks ning poolkvantitatiivseks analüüsiks.

7 SUMMARY

Pilleriin Peets

Analysis and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy

The aim of this Bachelor's thesis was to carry out in-depth qualitative analysis of textile fibres, their classification and examine the possibilities of semi-quantitative analysis of mixed-fibres using ATR-FT-IR spectroscopy. For additional information, optical stereomicroscope and IR-microspectrometer were used.

A collection of ATR-FT-IR spectra of textile materials containing one or two different fibres was composed. Additionally in-depth interpretation of spectra was carried out. 81 textile materials were analysed, which originated from different enterprises, suppliers and private collections. That collection of spectra now enables identifying unknown fibres easily and quickly.

In order to test the homogeneity of pure fibres and mixed fibres, microscopic and IR-microspectroscopic analysis was carried out. Homogeneity testing was undertaken because in many binary textiles only one of the fibres was detected in ATR-FT-IR spectra.

Classification of textile fibres was carried out, using discriminant analysis and principal component analysis (PCA). All in all, 10 different classes of textile made of pure fibres and 14 classes of binary textile were analysed. It was concluded that classification enables identifying different pure and binary textiles, except in two cases: the cellulose-based fibers (cotton, linen and viscose) could not be separated and silk was only partly differentiated from wool. However, in both of these cases optical microscopy enables unequivocal identification of the fibres. For a complete classification method, more different binary textiles with various quantitative contents are necessary.

Possibilities of semi-quantitative analyses of mixed-fibres with ATR-FT-IR spectroscopy were investigated. The initial results showed that using PCA it is possible to carry out semi-quantitative analysis, which gives us approximate composition of fibres in mixed textiles.

The results of this thesis show that ATR-FT-IR spectroscopy combined with optical microscopy is a suitable method for classification, qualitative and semi-quantitative analysis of pure and binary textiles.

8 KASUTATUD KIRJANDUS

1. Houck, M. M. *Identification of textile fibres*; Woodhead publishing: Cambridge, 2009.
2. Värbu, A. *Trikoomaterjalid: loengukonspekt*; Eesti NSV Kõrgema ja Keskerihariduse Ministeerium: Tallinn, 1974.
3. Aunaste, L. *Õmblusmaterjalid*; Kirjastus Valgus: Tallinn, 1973.
4. Rannak, E. *Kiudained, nende pleegitamine ja värvimine*; Teaduslik Kirjandus: Tartu, 1947.
5. Paris, H. *Materjaliõpetus I raamat*; Oskusraamat: Tallinn, 1939.
6. Hein, A. Eriseminar materjaliõpetuses 2009. TLÜ Tööõpetuse osakond; http://www.eope.ee/download/euni_repository/file/269/5.1.TEKSTIILKIUDUDE%20KIRJELDUSED.%20LOODUSLIKUD%20KIUD..pdf
7. Viikna, A. *Tekstiilikeemia I. Ettevalmistusprotsessid*; TTÜ Kirjastus: Tallinn, 2004.
8. Viikna, A. *Kiuteadus*; TTÜ Kirjastus: Tallinn, 2005.
9. Tuulik, D. *Keemilised kiud*; <http://www.kanut.ee/koolitus/2010/Mis%20on%20tehiskiud%20I%20%5BCompatibility%20Mode%5D.pdf>. koolituse õppematerjal. viimati uuendatud 21.10.2010.
10. Boncamper, I. *Tekstiilikiud: käsiraamat*; Eesti Rõiva- ja Tekstiilikiit: Tallinn, 2000.
11. Smith, B. *Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach.*; CRC Press LLC: Boca Raton, 1999.
12. Larkin, P. J. *IR and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier: Amsterdam, 2011.
13. Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 2nd ed.*; CRC Press: Boca Raton, 2011.
14. Chalmers, J. M.; Edwards, H. G. M.; Hargreaves, M. D. *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*; John Wiley & Sons: Chichester, 2012.
15. Vahur, S. *FT-IR spektroskoopia võimalused ja piirangud kunstiobjektide uurimisel* Magistritöö; Tartu Ülikool, 2005.
16. Vahur, S. *Expanding the possibilities of ATR-FT-IR spectroscopy in determination of inorganic pigments*. Doktoritöö; Tartu Ülikooli Kirjastus: Tartu, 2010.

17. Del Fanti, N. A. *IR Spectroscopy of Polymers*; Thermo Electron Corporation: Madison, USA, 2005.
18. Averett, A. A.; Griffiths, P. R.; Nishikida, K. Effective Path Length in Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *Anal. Chem.* **2008**, 3045-3049.
19. Široka, B.; Široky, J.; Bechtold, T. Application of ATR-FT-IR Single-Fiber Analysis for the Identification of a Foreign Polymer in Textile Matrix. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization.* **2011**, 16:4, 259-268.
20. Gargside, P.; Wyeth, P. Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy. *Studies in conservation.* **2003**, 48, 269-275.
21. Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific tools for conservation science*; The Getty Conservation Institute: Los Angeles, 1999.
22. Kaljurand, M; *Kemomeetria*; Tallinna Tehnikaülikool: Tallinn, 2008.
23. Varmuza, K.; Filzmoser, P. *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*; CRC Press: Boca Raton, 2009.
24. TQ AnalystTM User's Guide; Thermo Fisher Scientific Inc.: Madison, USA, 2007.
25. Peets, H. *Lihtsamad analüüsimetodid*;
<http://www.kanut.ee/index.php/koolitused/102-kutseoskustega-seotud-taeiendkoolitus-2008> Koolituse õppematerjal. viimati uuendatud 11.11.2008.
26. Bergfjord, C.; Holst, B. A procedure for identifying textile bast fibre using microscopy: Flax, nettle/ramie, hemp and jute. *Ultramicroscopy.* **2010**, 110, 1192-1197.
27. Wortmann, F-J.; Phan, K-H.; Augustin, P. Quantitative Fiber Mixture Analysis by Scanning Electron Microscopy: Part VI. *Textile Research Journal.* **2003**, 73, 781-786.
28. Piccinini, P.; Alvarez-Sarandés, R.; Trantallidi, M.; Sertorio, M. Establishment of quantification methods for novel polypropylene/polyamide 6-based bicomponent fibre in textile binary mixture. *Textile Research Journal.* **2011**, 81(19), 1966-1976.
29. Crighton, J.S.; Holmes, D.A. The Application of Thermal Analysis to Textiles. Part I: Identification of Fibre-blend Components by Using Thermogravimetry. *Journal of The Textile Institute.* **1998**, 89:2, 198-207.

30. Cleve, E.; Bach, E.; Schollmeyer, E. Using chemometric methods and NIR spectrophotometry in the textile industry. *Analytica Chimica Acta*. **2000**, 420, 163-167.
31. Lu, W.; Fei, J.; Yang, J.; Tang, M.; Dong, Z.; Zhou, Z.; Ye, J.; Wu, H. A novel method to identify yak fiber in textile. *Textile Research Journal*. **2013**, 83(8), 773-779.
32. Paolella, S.; Bencivenni, M.; Lambertini, F.; Prandi, B.; Faccini, A.; Tonetti, C.; Vineis, C.; Sforza, S. Identification and quantification of different species in animal fibres by LC/ESI-MS analysis of keratin-derived proteolytic peptides. *Journal of Mass Spectrom*. **2013**, 48, 919-926.
33. Müller, M.; Murphy, B.; Burghammer, M.; Snigireva, I.; Riekkel, C.; Gunneweg, J.; Pantos, E. Identification of single archaeological textile fibres from the cave of letters using synchrotron radiation microbeam diffraction and microfluorescence. *Applied Physics A – Materials Science & Processing*. **2006**, 183-188.

9 LISAD

LISA 1

Tekstiilikiudude määramise meetodid

Tekstiilikiudude määramiseks kasutatakse mitmeid erinevaid meetodeid. Levinumateks meetoditeks on kiudude mikroskoopiline vaatlemine (visuaalne vaatlemine), põletusmeetod ning lahustuvuskatsed. Instrumentaalanalüüsimetoditest on aga kasutatud näiteks infrapuna (IR), lähiinfrapuna (NIR) ja Raman'i spektroskoopiat ning gaasi- ja vedelikkromatograafia.

Visuaalse vaatlemise korral kasutatakse valgus- ja polarisatsioonimikroskoopi ning leitakse kiududele vastavaid eripärasusi. Näiteks linakiudu mikroskoobi all uurides näeb seda sirge, otstest teravneva putkena, mis on kaetud peenikeste pikitriipudega. [25] Puuvilla korral on näha paksenenud servadega lamedat spiraalse väändega linti. [5] Lambavilla kiudu saab taimsetest kiududest eristada aga näiteks tema ümaravõitu ristlõike ja soomuselise pinna abil. Tekstiilikiudude määramine välise vaatluse teel muutub aga järjest raskemaks, kuna tööstus on suuteline tootma looduslikele kiududele välisilmelt üha enam sarnanevaid tehis- ja sünteetilisi kiude. Visuaalse vaatluse juures saab ära kasutada aga näiteks asjaolu, et kui sünteetilise kiu pikkust saab tootmisel valida, siis igale looduslikule kiule on eriomane pikkus. [10] Lisaks valgus- ja polarisatsioonimikroskoobile kasutatakse kiudude uurimiseks ka skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM), mille suurendus on tunduvalt parem ning seetõttu on meetod ka inforikkam ja usaldusväärsem. SEM-iga on võimalik eristada erinevaid loomseid kiudusid. Näiteks on võimalik vahet teha kašmiiril ja lambavillal ning uurida kvantitatiivselt nende segusid. [1, 26, 27]

Üks lihtsamaid kiu määramise võtteid on põletusproov. Põletusmeetodi puhul jälgitakse põlemise kiirust, tekkivat lõhna ning põletusjääki. Kui tselluloosikiud (lina, puuvill, viskoos) on kergesti süttivad ning neist jääb järele vaid hajuv tuhk, siis valgulise koostisega loomseid kiude saab taimsetest (tselluloosipõhistest) kiududest eristada sellega, et need on raskesti süttivad ning pärast põlemist jääb alles must või hall tömp. Sünteetilised kiud, nagu polüester ja polüamiid aga sulavad põlemisel ning nende põlemisest jääb järele kõva hõõguv kera. [10]

Lahustuvusmeetodi korral kasutatakse kiudude tuvastamiseks erinevaid lahusteid. Identifitseerimise juures on peale lahustite endi olulised ka lahustite kontsentratsioonid, lahustumise kestus ning temperatuur. Lahustuvuskatsete läbiviimine on väga aeganõudev, eriti kui kiu päritolust pole muid vihjeid. Samuti on lahustuvusmeetodi miinuseks see, et tarvis on suuremat proovikogust. [10] Lahustuvusel põhineva meetodiga on võimalik teostada ka kvantitatiivset analüüsi, kus mõõtmine toimub põhimõttel, et üks kiududest lahustub antud

lahustis, kuid teine mitte. Kvantitatiivseks analüüsiks mõõdetakse mittelahustunud proovi osa gravimeetriliselt. [28]

Värvimiskatseid kasutades on võimalik kiude tuvastada vastavate indikaatorvärvide abil. Värvimiskatsete puhul pole aga universaalseid indikaatoreid vaid pigem aineid, mille abil saab kas välistada või teha valikuid kahe võimaliku variandi vahel. Näiteks on indikaator Shirlastan D mõeldud puuvilla ja viskoosi eristamiseks ning Shirlastan A looduslike ja tehiskiudude eristamiseks. [10]

Erinevate kiudude segude uurimiseks on kasutatud ka termogravimeetrilist meetodit, kus uuritakse puhaste kiudude ja segude massi muutust, kui temperatuuri tõsta lineaarselt. Massi muutust võib põhjustada kuivamine, keemiline reaktsioon, keemiline degradatsioon või lendumine. Igale puhtale kiule ning segule vastab iseloomulik massikao ja temperatuuri vaheline sõltuvus. Selle meetodi puhul on eeliseks see, et on võimalik eristada ka väga lähedase koostisega kiudusid, näiteks nailon-6 ja nailon-6,6, mis paljude teiste meetoditega on raskendatud. [1, 29]

Tehnoloogia arenedes on üritatud leida ka uudseid instrumentaalanalüüsimeetodeid. Spektroskoopilistest meetoditest sobivad tekstiilikiudude identifitseerimiseks Raman, IR ja NIR. [19, 20] NIR spektroskoopia on kiire ning mugav meetod nii puhaste kiudude kui ka segude analüüsiks. Lainepikkuste vahemikus 1450-1850 nm saab NIR spektroskoopiat kasutada näiteks tehastes kvaliteedikontrolliks. [30] IR spektroskoopia kasutamisel kiudude identifitseerimiseks on positiivseks see, et meetod on hästi korratav nii aja kui instrumendi osas, mille tõttu on võimalik koostada mahukaid andmebaase. Raman-spektroskoopia põhineb sarnaselt IR-le aatomitevahelistel sidemete võnkumistel. Ramani meetodit võib kasutada kui IR asendust või lisa, kuna osad võnkumised, mis IR korral on nõrgad, võivad Ramani korral anda kasulikku informatsiooni. [1]

Kuna enamik sünteetilisi kiude on polümeerid, mis koosnevad ühest või mitmest monomeerist, on võimalik neid uurida pürolüüs-gaasikromatograafiliselt. Kui polümeere kuumutada piisavalt kõrgel temperatuuril inerts keskkonnas, siis need lagunevad ning saadud madalmolekulaarseid ühendeid saab analüüsida kromatograafiliselt. Selline meetod on väga tundlik ka kõige väiksematele erinevustele polümeeri struktuuris. [1]

Loomsete kiudude täpsemaks eristamiseks on uuritud keratiini peptiide LC/ESI-MS meetodiga ning tehtud DNA analüüse. [31, 32]

Üheks meetodiks, millega on uuritud arheoloogilisi kiude, on sünkrotron-allikaga röntgendifraktsioonanalüüs. On leitud, et selle meetodiga on edukalt võimalik eristada taimseid kiudusid loomsetest, samuti teha vahet erinevatel taimsetel kiududel, nagu näiteks puuvill ja lina. [33]

LISA 2

Olulisemad neeldumismaksimumide vahemikud tekstiiliproovide korral

- OH-NH piirkond ($4000\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$)

OH rühm annab $3000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ juures laia kõrge intensiivsusega neeldumismaksimumi. NH valentsvõnkumised asuvad samuti selles piirkonnas, ligikaudu 3350 cm^{-1} juures, kuid neeldumismaksimumid on palju teravamad kui OH rühmal. Kui selles piirkonnas puuduvad neeldumised, siis võib arvata, et proovis pole polüsahhariidide ega polüamiide. [11, 12, 17]

- C-H valentsvõnkumiste piirkond ($3200\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$)

Aromaatsete ja vinüülühendite C-H valentsvõnkumised asuvad $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ piirkonnas. Alifaatsete ühendite ja rühmade C-H valentsvõnkumised asuvad enamasti vahemikus $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Asümmeetriliste metüleenrühmade neeldumismaksimumid asuvad 2925 cm^{-1} juures ja sümmeetriliste neeldumismaksimumid 2850 cm^{-1} juures. [11, 12, 17]

- Süsiniku kaksiksideme valentsvõnkumiste piirkond ($1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$)

Karbonüülrühma (C=O) valentsvõnkumistele vastav maksimum on väga intensiivne, asub $1850\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ vahemikus ja maksimumi asukoht sõltub tugevalt karbonüülrühma tüübist. Näiteks estri karbonüülrühma neeldumismaksimum on 1740 cm^{-1} juures, ketoonil aga 1710 cm^{-1} juures. Amiidides on karbonüülrühma võnkumised kombineerunud C-N sideme võnkumistega ning tekivad kaks võnkumist: nn amiid I ja II võnkumised sagedustega vastavalt 1650 cm^{-1} ja 1550 cm^{-1} juures. [11, 12, 17]

LISA 3

Tabel 1. Uuritavad puhtad kiuproovid

Nr ¹	Proov	Klassifikatsioon	Koostis	Päritolu
1.1	Lambavill	Looduslik loomne	Keratiin [10]	Abakhan Fabrics
1.1.2	Lambavill	Looduslik loomne		Teater Estonia
1.1.3	Lambavill	Looduslik loomne		Teater Estonia
1.1.4	Lambavill	Looduslik loomne		Teater Estonia
1.5	Puuvill	Looduslik taimne	tselluloos 88-96%, proteiin, pektiin, vaha, orgaanilised happed, suhkur [10]	Abakhan Fabrics
1.5.2	Puuvill	Looduslik taimne		Abakhan Fabrics
1.5.3	Puuvill	Looduslik taimne		Erakogu
1.5.4	Puuvill	Looduslik taimne		Kreenholm
1.5.5	Puuvill	Looduslik taimne		Kreenholm
1.5.6	Puuvill	Looduslik taimne		Teater Estonia
1.6	Lina	Looduslik taimne	tselluloos 65-70%, pektiinained, tuhk, linavaha [5]	Erakogu
1.6.3	Lina	Looduslik taimne		Erakogu
1.6.4	Lina	Looduslik taimne		Kreenholmi proov
1.6.5	Lina	Looduslik taimne		Teater Estonia
1.6.6	Lina	Looduslik taimne		Teater Estonia
1.11	Siid	Looduslik loomne	Fibroiin [7]	Abakhan Fabrics
1.11.2	Siid	Looduslik loomne		Erakogu
1.11.3	Siid	Looduslik loomne		Erakogu
1.11.4	Siid	Looduslik loomne		Teater Estonia
1.11.5	Siid	Looduslik loomne		Teater Estonia
2.1	Viskoos	Tehis	Hüdraattselluloos [2]	Erakogu
2.1.2	Viskoos	Tehis		Erakogu
2.1.3	Viskoos	Tehis		Erakogu
2.1.4	Viskoos	Tehis		Teater Estonia
2.3.2	Atsetaat	Tehis	Atsetüülitud tselluloos [9]	Teater Estonia
2.6	Tenzel/lyocell	Tehis	Orgaanilistes lahustites töödeldud tselluloos [1]	Abakhan Fabrics
2.6.2	Tenzel/lyocell	Tehis		Abakhan Fabrics
3.1.2	Polüester	Süntetiline	Polüetüleentereftalaat [1]	Erakogu
3.1.3	Polüester	Süntetiline		Erakogu
3.1.4	Polüester	Süntetiline		Kreenholm
3.1.5	Polüester	Süntetiline		Teater Estonia
3.2.1	Polüamiid	Süntetiline	Polükaprolaktaam (nailon 6); adipiinhappe ja heksametüleen diamiidi polümeer (nailon 6,6) [2,4]	Abakhan Fabrics
3.2.2	Polüamiid	Süntetiline		Abakhan Fabrics
3.2.3	Polüamiid	Süntetiline		Erakogu
3.2.4	Polüamiid	Süntetiline		Erakogu
3.5	Polüakrüül	Süntetiline	Kopolümeer - vähemalt 50% ulatuses akrüülnitriilist ning lisaks akrüülhappe estrist, vinüülatsetaadist, akrüülamiidist ning metakrüülhappe estrist [1]	Abakhan Fabrics
3.5.2	Polüakrüül	Süntetiline		Abakhan Fabrics

¹Nr tähistab igale proovile antud järjenumbrit. Esimene number tähistab klassifikatsiooni (1-looduslik, 2-tehis, 3-süntetiline), teine number kiuklassi ning kolmas proovi numbrit.

LISA 4

Tabel 2. Uuritavad segakiuproovid

Proovi nr ²	Sisaldus	Päritolu	Sobivus standardiks ³
4.1	88% viskoos - 12% polüamiid	Abakhan Fabrics	Ei
4.3	60% puuvill - 40% polüester	Abakhan Fabrics	Jah
4.4	70% akrüül - 30% vill	Abakhan Fabrics	Jah
4.5	80% viskoos - 20% nailon	Abakhan Fabrics	Ei
4.6	92% polüester - 8% spandex	Abakhan Fabrics	Ei
4.7	62% puuvill - 38% polüamiid	Abakhan Fabrics	Ei
4.8	97% puuvill - 3% elastaan	Abakhan Fabrics	Ei
4.10	30% polüamiid - 70% puuvill	Abakhan Fabrics	Jah
4.12	60% siid - 40% puuvill	Abakhan Fabrics	Jah
4.13	40% siid - 60% polüester	Abakhan Fabrics	Ei
4.16	50% polüester - 50% puuvill	Abakhan Fabrics	Jah
4.17	35% polüester - 65% puuvill	Abakhan Fabrics	Ei
4.18	82% polüamiid - 18%elastaan	Abakhan Fabrics	Jah
4.19	45% lina - 55% viskoos	Abakhan Fabrics	Jah
4.20	95% puuvill - 5% elastaan	Erakogu	Jah
4.21	94% atsetaat - 6% elastaan	Abakhan Fabrics	Jah
4.22	88% polüester - 12% elastaan	Erakogu	Ei
4.24	95% puuvill - 5% elastaan	Erakogu	Ei
4.25	65% puuvill - 35% polüamiid	Erakogu	Jah
4.28	65% puuvill - 35% polüester	Erakogu	Jah
4.29	90% puuvill - 10% polüester	Erakogu	Ei
4.30	20% vill - 80% polüakrüül	Abakhan Fabrics	Ei
4.31	75% vill - 25% polüamiid	Abakhan Fabrics	Jah
4.32	67% polüester - 33% puuvill	Erakogu	Jah
4.33.1	80% polüamiid - 20% elastaan	Erakogu	Jah
4.33.2	80% polüamiid - 20% elastaan	Erakogu	Jah
4.34	70% polüester - 30% polüamiid	Erakogu	Jah
4.35	65% polüester - 35% puuvill	Erakogu	Jah
4.36	94% puuvill - 6% elastaan	Erakogu	Jah
4.37	45% polüester - 55% puuvill	Erakogu	Jah
4.38	80% polüamiid - 20% lycra	Erakogu	Ei
4.40	95% viskoos - 5% elastaan	Erakogu	Ei
4.43	95% vill - 5% polüester	Erakogu	Ei
4.44	80% polüamiid - 20% elastaan	Erakogu	Ei
4.45	88% polüamiid - 12% elastaan	Erakogu	Jah
4.46	65%polüester - 35% puuvill	Erakogu	Jah
4.47	65% polüester - 35% puuvill	Kreenholm	Jah
4.48	41% lina - 59% puuvill	Kreenholm	Jah
4.50	50% puuvill - 50% polüester	Kreenholm	Jah
4.51	60% lina - 40% puuvill	Kreenholm	Ei
4.52	50% lina - 50% puuvill	Kreenholm	Jah
4.53	30% lina - 70% puuvill	Kreenholm	Jah
4.54	50% polüester - 50% puuvill	Teater Estonia	Jah
4.54.2	50% polüester - 50% puuvill	Teater Estonia	Jah
4.54.3	50% polüester - 50% puuvill	Teater Estonia	Jah
4.55	60% puuvill - 40% polüester	Teater Estonia	Jah
4.56	80% vill - 20% polüamiid	Teater Estonia	Jah
4.56.2	80% vill - 20% polüamiid	Teater Estonia	Jah

4.57	65% puuvill - 35% polüester	Teater Estonia	Jah
4.58	70% puuvill - 30% polüester	Teater Estonia	Jah
4.58.2	70% puuvill - 30% polüester	Teater Estonia	Jah
4.59	55% puuvill - 45% polüester	Teater Estonia	Jah
4.60	65% puuvill - 35% viskoos	Teater Estonia	Jah
4.61	70% viskoos - 30% lina	Teater Estonia	Ei
4.61.2	70% viskoos - 30% lina	Teater Estonia	Jah
4.62	55% puuvill - 45% viskoos	Teater Estonia	Jah
4.63	73% polüester - 27% viskoos	Teater Estonia	Jah
4.64	50% viskoos - 50% polüester	Teater Estonia	Jah
4.65	65% polüester - 35% puuvill	Teater Estonia	Jah
4.66	55% akrüül - 45% polüamiid	Teater Estonia	Ei
4.67	76% viskoos - 24% polüester	Teater Estonia	Ei
4.68	55% akrüül - 45% polüamiid	Teater Estonia	Ei
4.69	76% viskoos - 24% polüamiid	Teater Estonia	Ei
4.70	60% lina - 40% viskoos	Teater Estonia	Ei
4.71	65% puuvill - 35% viskoos	Teater Estonia	Ei
4.72	96% vill - 4% elastaan	Teater Estonia	Ei
4.73	92% viskoos - 8% elastaan	Teater Estonia	Ei
4.74	70% vill - 30% polüester	Teater Estonia	Jah
4.75	72% puuvill - 28% siid	Teater Estonia	Jah
4.76	55% polüester - 45% vill	Teater Estonia	Jah

² Proovi nr on igale kiuproovile antud spetsiaalne järjenumbr. Esimene number näitab, et tegu on kahekomponendilise seguprooviga ja teine proovi järjenumbrit. Kolmas number on proovidel, mille kvantitatiivsed sisaldused on samad (vahelt puudu olevad numbrid tähistavad proove, mis olid olemas kuid spektreid ei registreeritud valede koostiste või ebasobiva proovi tõttu).

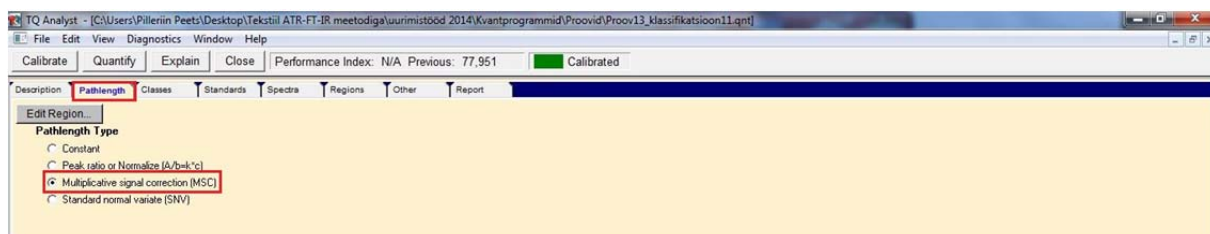
³ Proovide välja jätmise põhjusteks olid ebakvaliteetsed spektrid ja ka valed koostised.

LISA 5

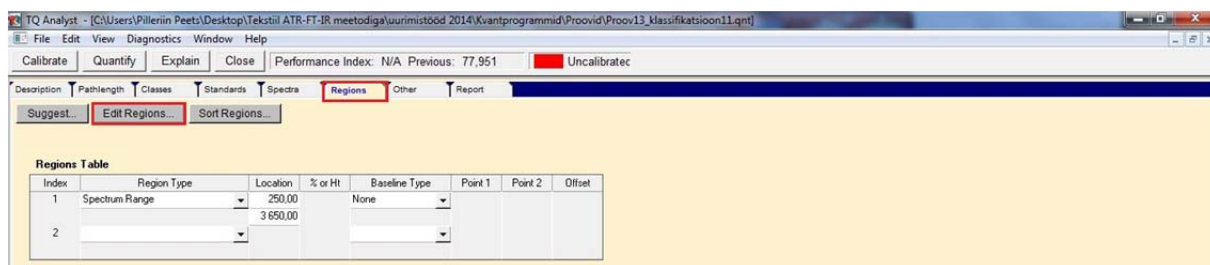
Thermo Scientific TQ Analyst™ Pro programmi tutvustus



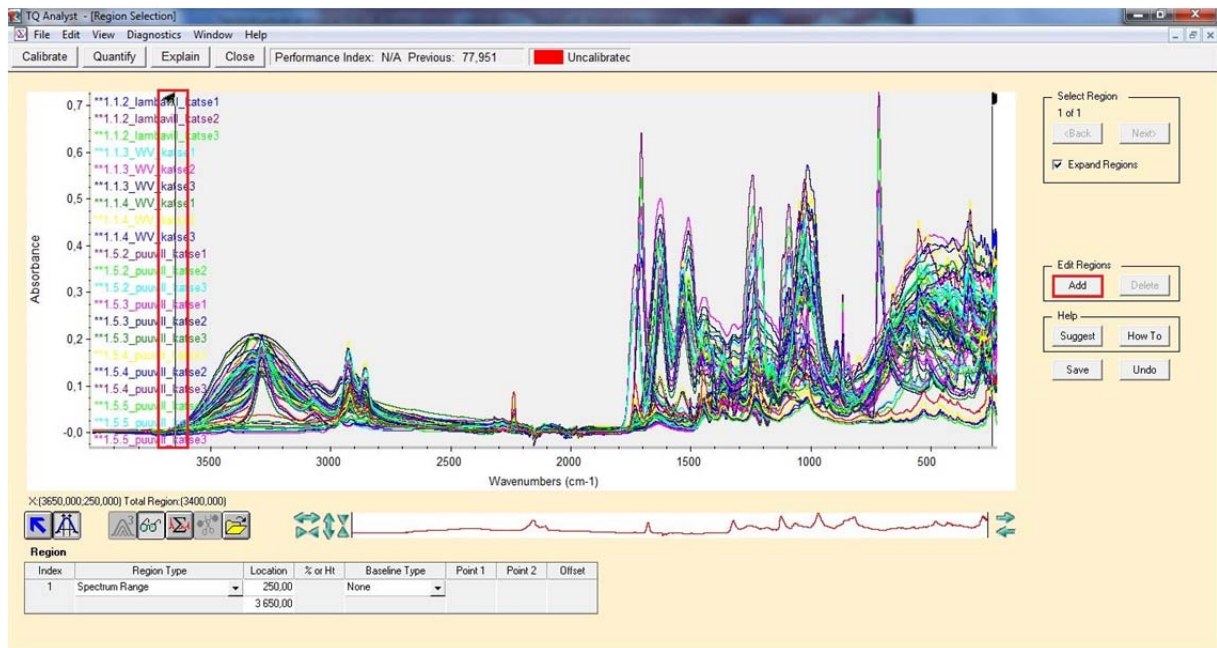
Esimese valikuna *description*'i alt saab tähistada, millist analüüsi tahetakse tegema hakata. Antud töös kasutati klassifikatsiooni diskriminantide analüüsi. Saab ka panna meetodile nime, arendaja ja kirjelduse.



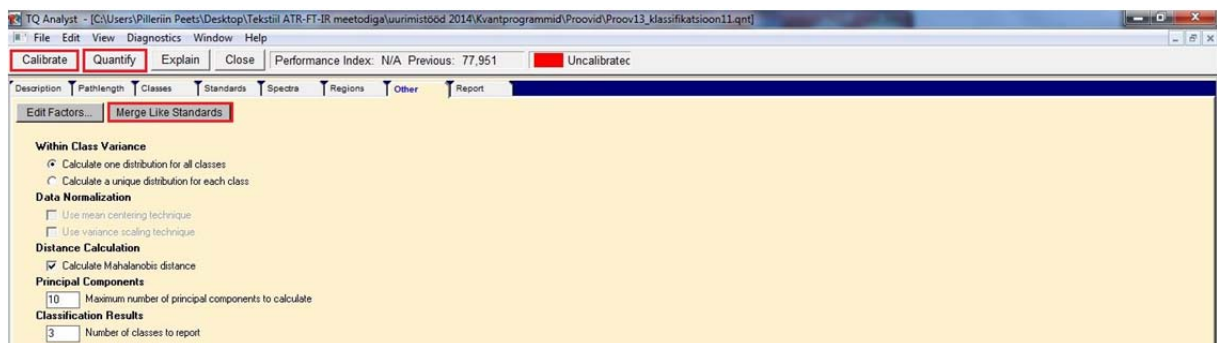
Pathlength'i alt saab valida proovi läbinud IR-kiire teepikkuse korrektsiooni, milleks antud töös valiti mitmekordne signaalkorrektsioon (MSC).



Pärast klasside ja standardite lisamist valitakse spektrite piirkond/piirkonnad, mida kasutatakse klassifikatsioonis.



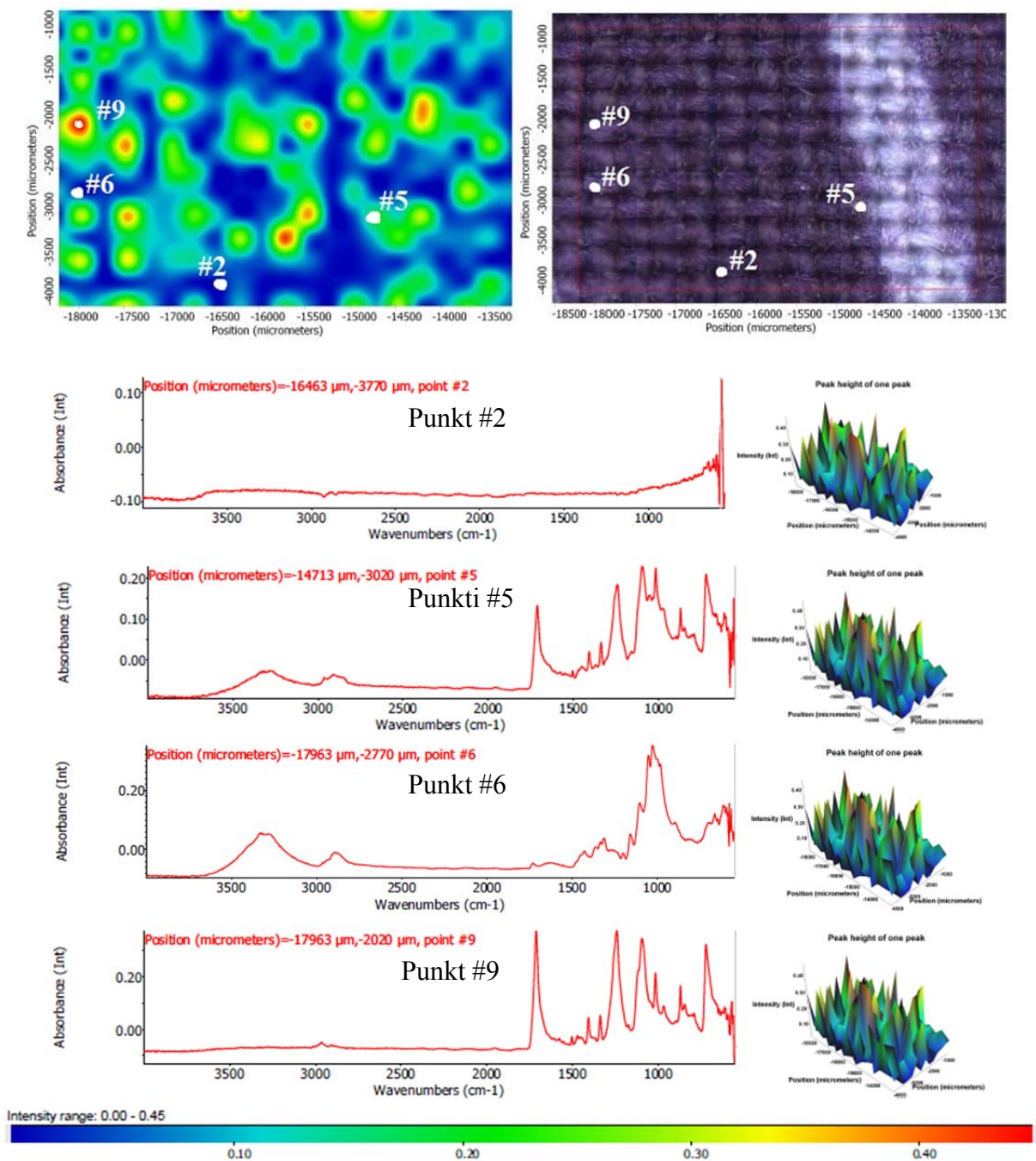
Add nupuga saab lisada piirkondasid ning noole (graafikul punaselt märgitud) liigutamisega saab valida piirkonna algust ja lõppu.



Pärast parameetrite valimist tuleb meetod kalibreerida *Calibrate* nupu abil. *Merge like standards* abil saab keskmistada sama klassi spektrid. Antud töös on seda kasutatud nii tavalise klassifitseerimise, kui poolkvantitatiivse analüüsi juures. Tundmatute proovide analüüsamiseks saab *quantify* nupu abil lisada programmi spektri ning programm tuvastab proovi.

LISA 6

Proovide homogeensuse uurimine IR-mikrospektromeetriga

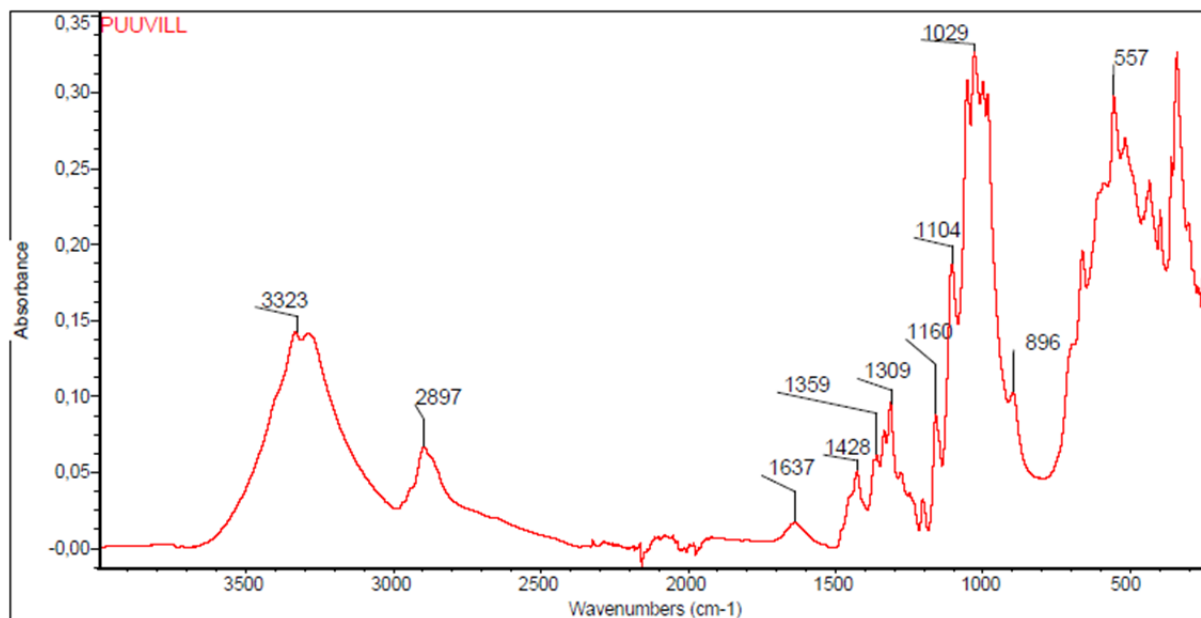


Punktis 2 on IR spekter registreeritud kiududevahelisest august ning IR spektril pole neeldumisi. Rohekassinisest alast võetud punkt 5 on võetud kohast, kus IR spektril on näha nii polüestri kui puuvilla neeldumisi. Punktid 6 (tumesinine) ja 9 (punane) on vastavalt puhta puuvilla ja polüestri IR spektrid. Kuna nii augu koht kui puhas puuvill ei anna neeldumist 1714 cm^{-1} (C=O valentsvõnkumine) juures, on kaardistamispildil näha palju sinist ala.

LISA 7

Puuvilla ATR-FT-IR spekter interpreteeringuga

Puuvill ja lina koosnevad mõlemad põhiliselt tselluloosist ning nende IR spektrid on praktiliselt ühesugused. Seega, siin lisades lina spektrit eraldi välja ei tooda.



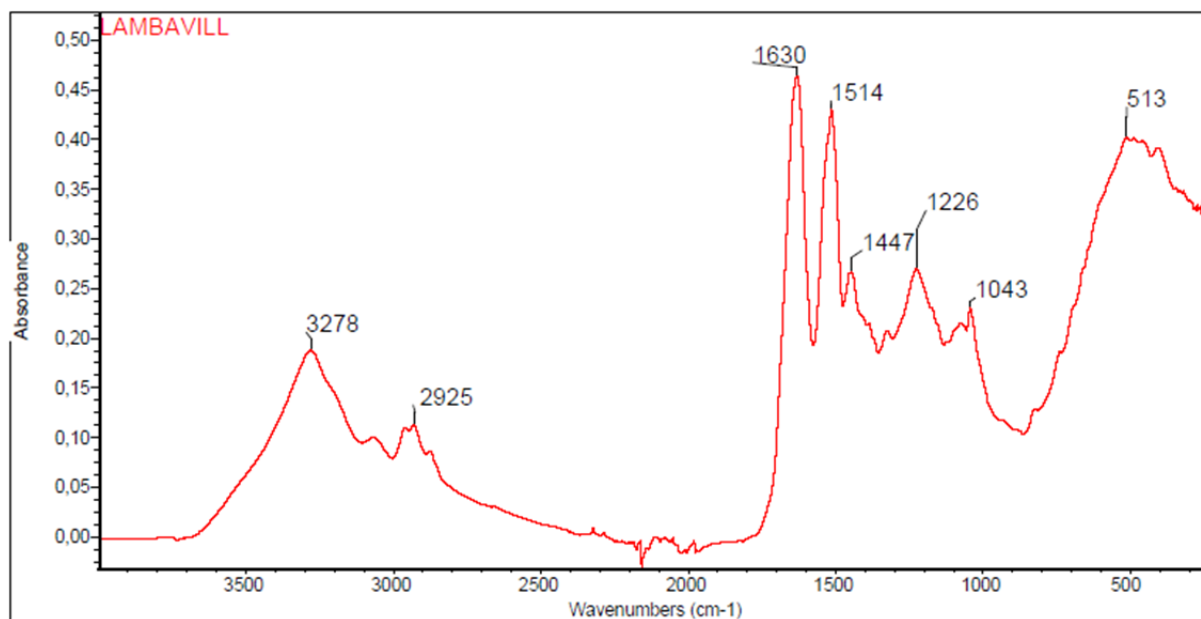
Joonis 1. Puuvilla ATR-FT-IR spekter

Tabel 3. Puuvilla IR spektri neeldumismaksimumide interpretatsioon. [11, 12, 17]

Lainearvud (cm ⁻¹)	Võnkumiste assigneering
3323	O-H valentsvõnkumine
2897	C-H sümmeetriline valentsvõnkumine
1637	O-H deformatsioonvõnkumine
1428, 1359	C-H deformatsioonvõnkumised
1309	O-H <i>in plane</i> deformatsioonvõnkumine
1160, 1104, 1029, 896	C-O valentsvõnkumised C-O-C ja C-O-H fragmentides
700-500	O-H <i>out-of-plane</i> deformatsioonvõnkumised

LISA 8

Lambavilla ATR-FT-IR spekter interpreteeringuga



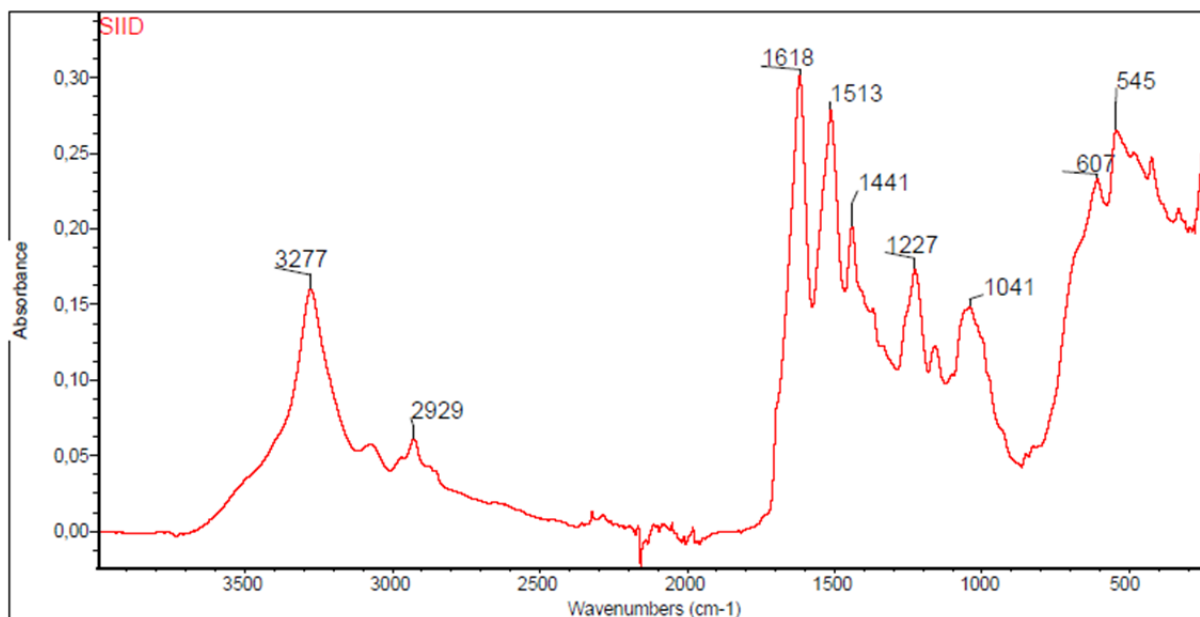
Joonis 2. Lambavilla ATR-FT-IR spekter

Tabel 4. Lambavilla IR spektri neeldumismaksimumide interpretatsioon [11, 21]

Lainearv (cm ⁻¹)	Võnkumiste assigneering
3278	N-H/O-H valentsvõnkumine
2925	C-H asümmeetriline valentsvõnkumine
1630	Amiidide (-CONH-) C=O valentsvõnkumine
1514	C-N-H deformatsioonvõnkumine (kombineeritud C-N ja N-H võnkumised)
1447	C-H deformatsioonvõnkumine
1226	C-N valentsvõnkumine
1043	C-O-C sümmeetriline valentsvõnkumine

LISA 9

Siidi ATR-FT-IR spekter interpreteeringuga



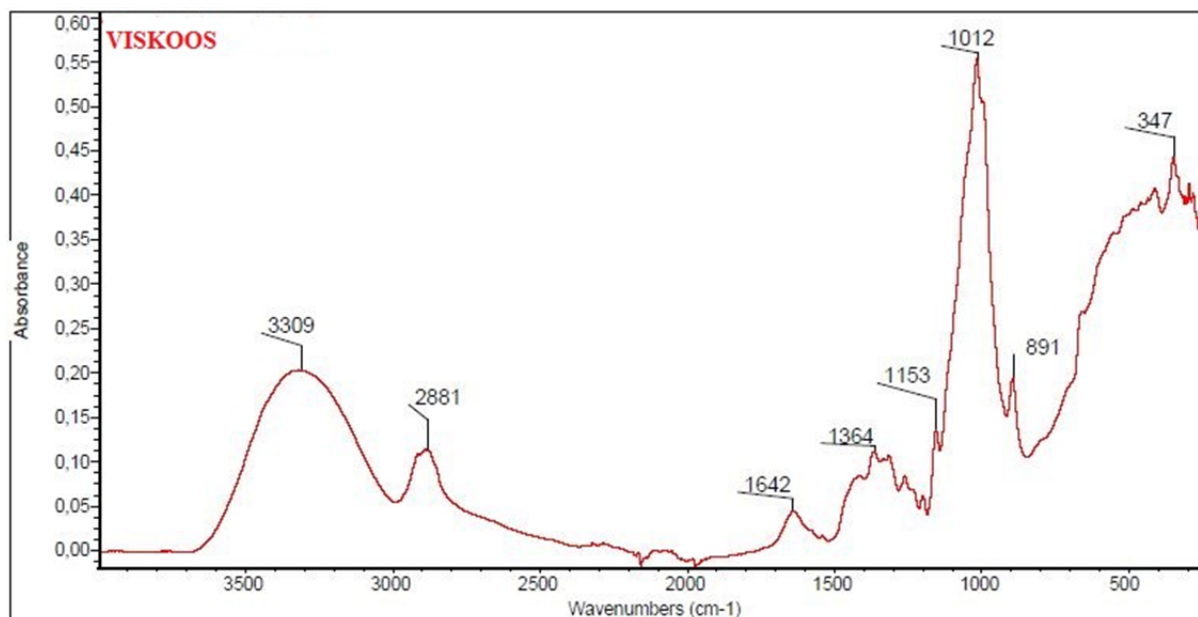
Joonis 3. Siidi ATR-FT-IR spekter

Tabel 5. Siidi IR spektri neeldumismaksimumide interpretatsioon [11, 12, 17]

Lainearv (cm ⁻¹)	Võnkumiste assigneering
3277	N-H/O-H valentsvõnkumine
2929	C-H valentsvõnkumine
1618	Amiidide (-CONH-) C=O valentsvõnkumine
1513	C-N-H deformatsioonvõnkumine, kombineeritud C-N ja N-H võnkumised
1441	C-H deformatsioonvõnkumine
1227	C-N valentsvõnkumine
1041	C-O-C valentsvõnkumine

LISA 10

Viskoosi ATR-FT-IR spekter interpreteeringuga



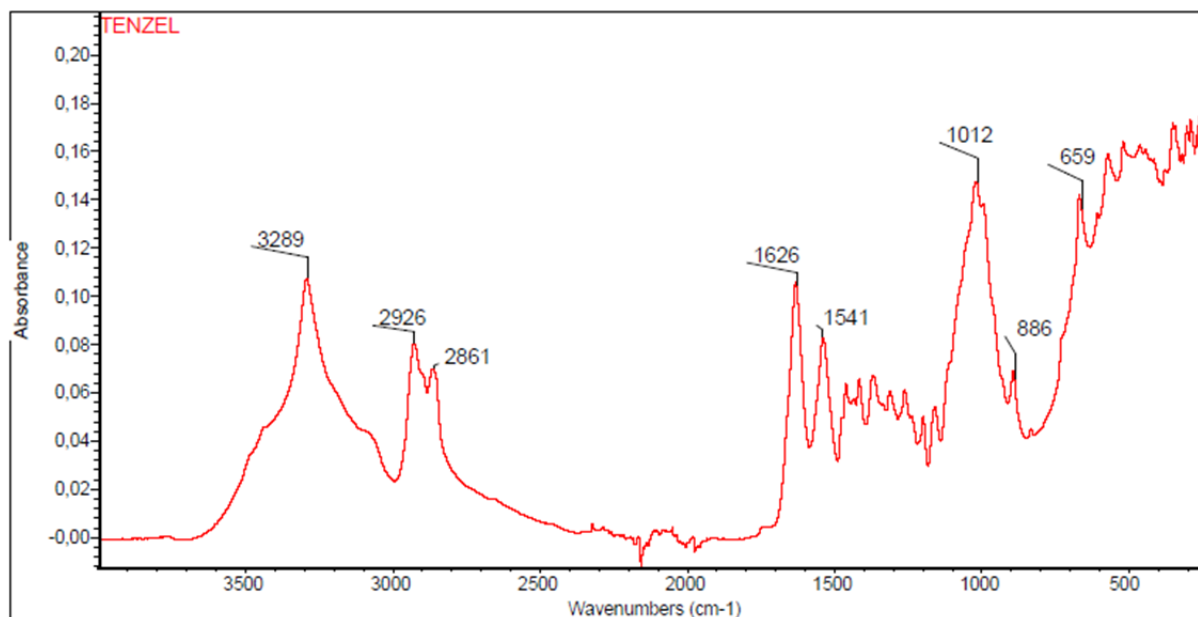
Joonis 4. Viskoosi ATR-FT-IR spekter

Tabel 6. Viskoosi IR spektri neeldumismaksimumide interpretatsioon [11, 12, 17]

Lainearv (cm ⁻¹)	Võnkumiste assigneering
3309	O-H valentsvõnkumine
2881	C-H sümmeetriline valentsvõnkumine
1642	O-H deformatsioonvõnkumine
1364	C-H deformatsioonvõnkumine
1153, 1012, 891	C-O valentsvõnkumised C-O-C ja C-O-H fragmentides
700-500	O-H <i>out-of-plane</i> deformatsioonvõnkumised

LISA 11

Tenzeli ATR-FT-IR spekter interpreteeringuga



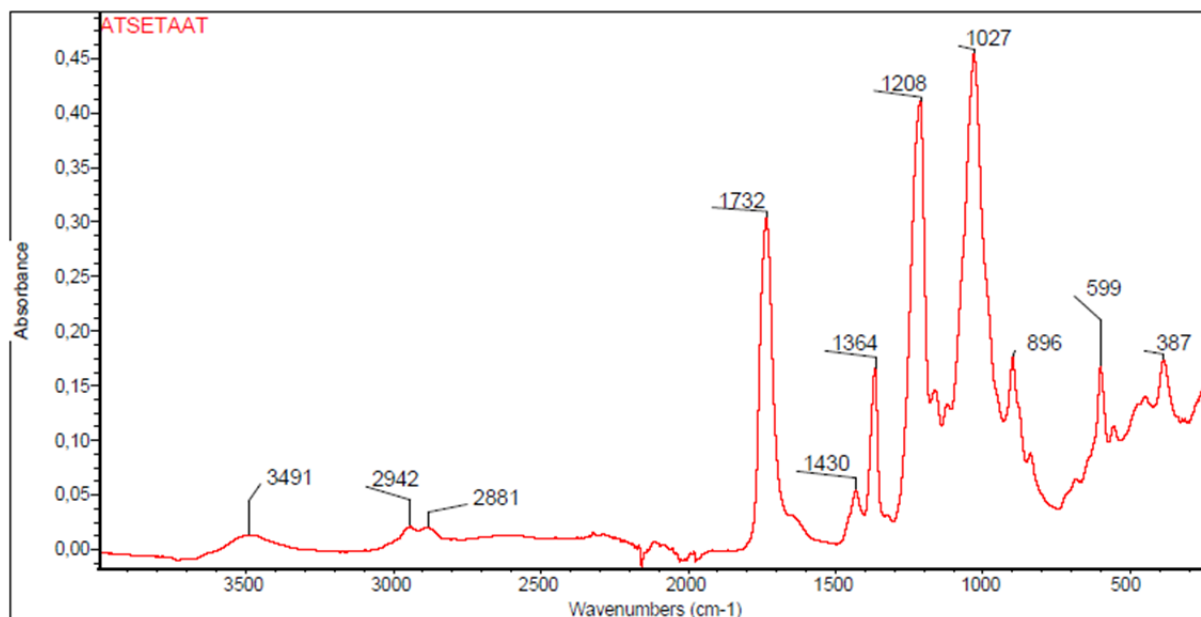
Joonis 5. Tenzeli ATR-FT-IR spekter

Tabel 7. Tenzel IR spektri neeldumismaksimumide interpretatsioon [11, 12, 17]

Lainearv (cm ⁻¹)	Võnkumiste assigneering
3289	N-H/O-H valentsvõnkumine
2926, 2861	C-H valentsvõnkumised
1626	Amiidide (-CONH-) C=O valentsvõnkumine
1541	N-H deformatsioonvõnkumine
1012, 886	C-O valentsvõnkumised (COC/COH)
659	O-H <i>out-of-plane</i> deformatsioonvõnkumine

LISA 12

Atsetaatkiu ATR-FT-IR spekter interpreteeringuga



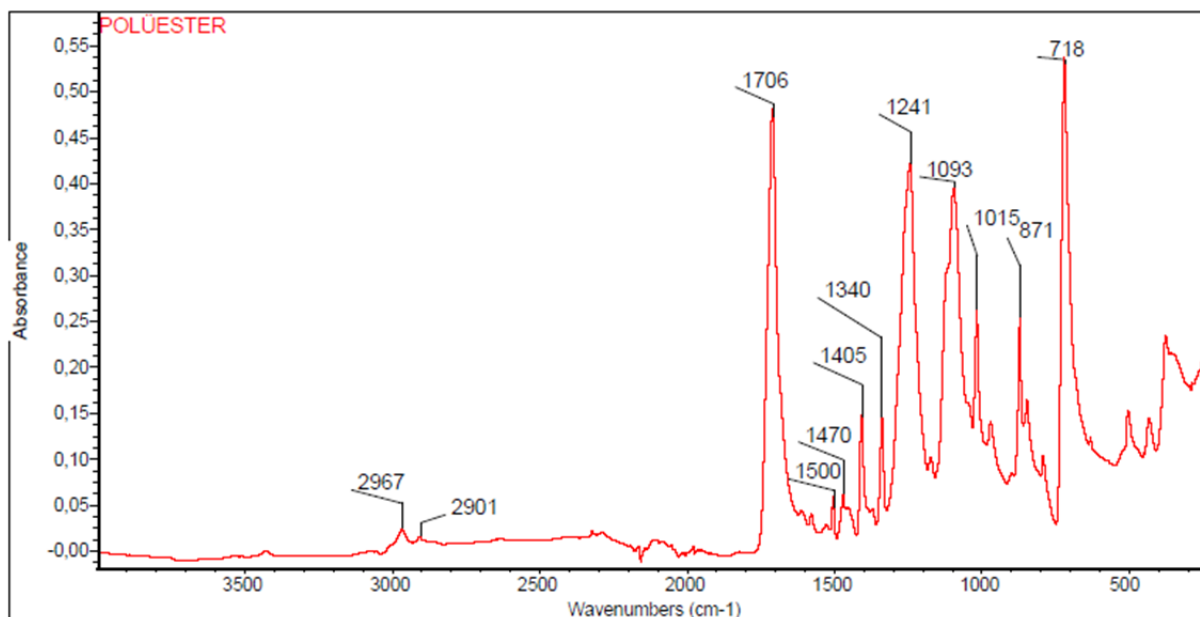
Joonis 6. Atsetaatkiu ATR-FT-IR spekter

Tabel 8. Atsetaatkiu IR spektri neeldumismaksimumide interpretatsioon [11, 12, 17]

Lainearv (cm ⁻¹)	Võnkumiste assigneering
3491	O-H valentsvõnkumine
2942, 2881	C-H valentsvõnkumised
1732	C=O valentsvõnkumine
1430, 1364	C-H deformatsioonvõnkumised
1208	Atsetaadi C-O-C valentsvõnkumine
1027, 896	C-O valentsvõnkumised (COH/C-O-C)

LISA 13

Polüestri ATR-FT-IR spekter interpreteeringuga



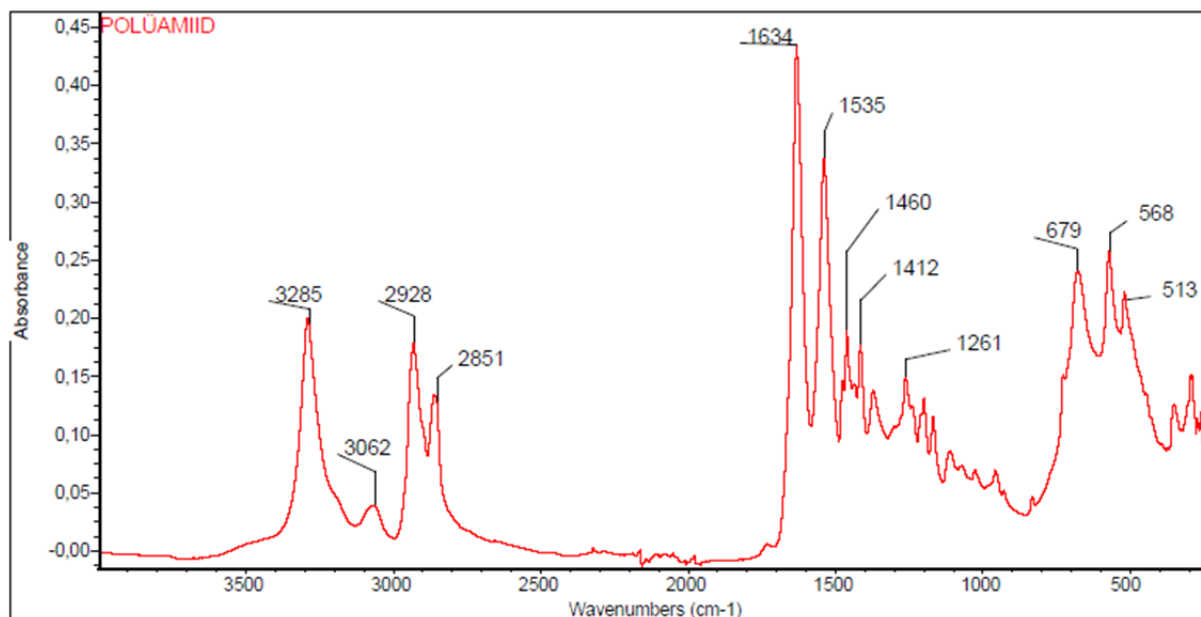
Joonis 7. Polüestri ATR-FT-IR spekter

Tabel 9. Polüestri IR spektri neeldumismaksimumide interpretatsioon [11, 12, 17, 21]

Lainearv (cm ⁻¹)	Võnkumiste assigneering
2967, 2901	C-H valentsvõnkumised
1706	C=O valentsvõnkumine
1500	Aromaatse tuuma C=C valentsvõnkumine
1470, 1405, 1340	C-H deformatsioonvõnkumised
1241	Estri C-O valentsvõnkumine
1093	C-O valentsvõnkumine
871	Aromaatse tuuma C-H deformatsioonvõnkumine
718	C-H deformatsioonvõnkumine (C-H <i>rocking</i> fragmendis C-CH ₂ -)

LISA 14

Polüamiidi ATR-FT-IR spekter interpreteeringuga



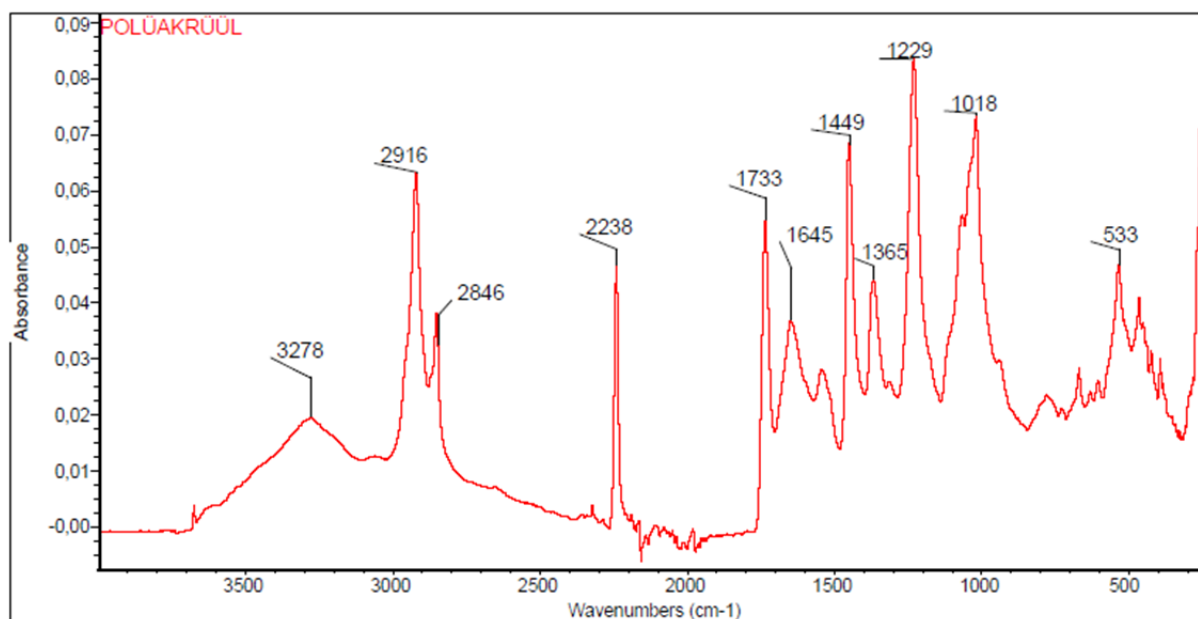
Joonis 8. Polüamiidi ATR-FT-IR spekter

Tabel 10. Polüamiidi IR spektri neeldumismaksimumide interpretatsioon [11, 12]

3285	N-H valentsvõnkumine
3062	N-H deformatsioonvõnkumise obertoone
2928, 2851	Alifaatsete C-H sidemete valentsvõnkumised
1634	C=O valentsvõnkumine
1535	N-H <i>in-plane</i> deformatsioonvõnkumine
1460, 1412	C-H deformatsioonvõnkumised
1261	C-N valentsvõnkumine
679	N-H <i>out-of-plane</i> deformatsioonvõnkumine
568	C-O <i>out-of-plane</i> deformatsioonvõnkumine

LISA 15

Polüakrüüli ATR-FT-IR spekter interpreteeringuga

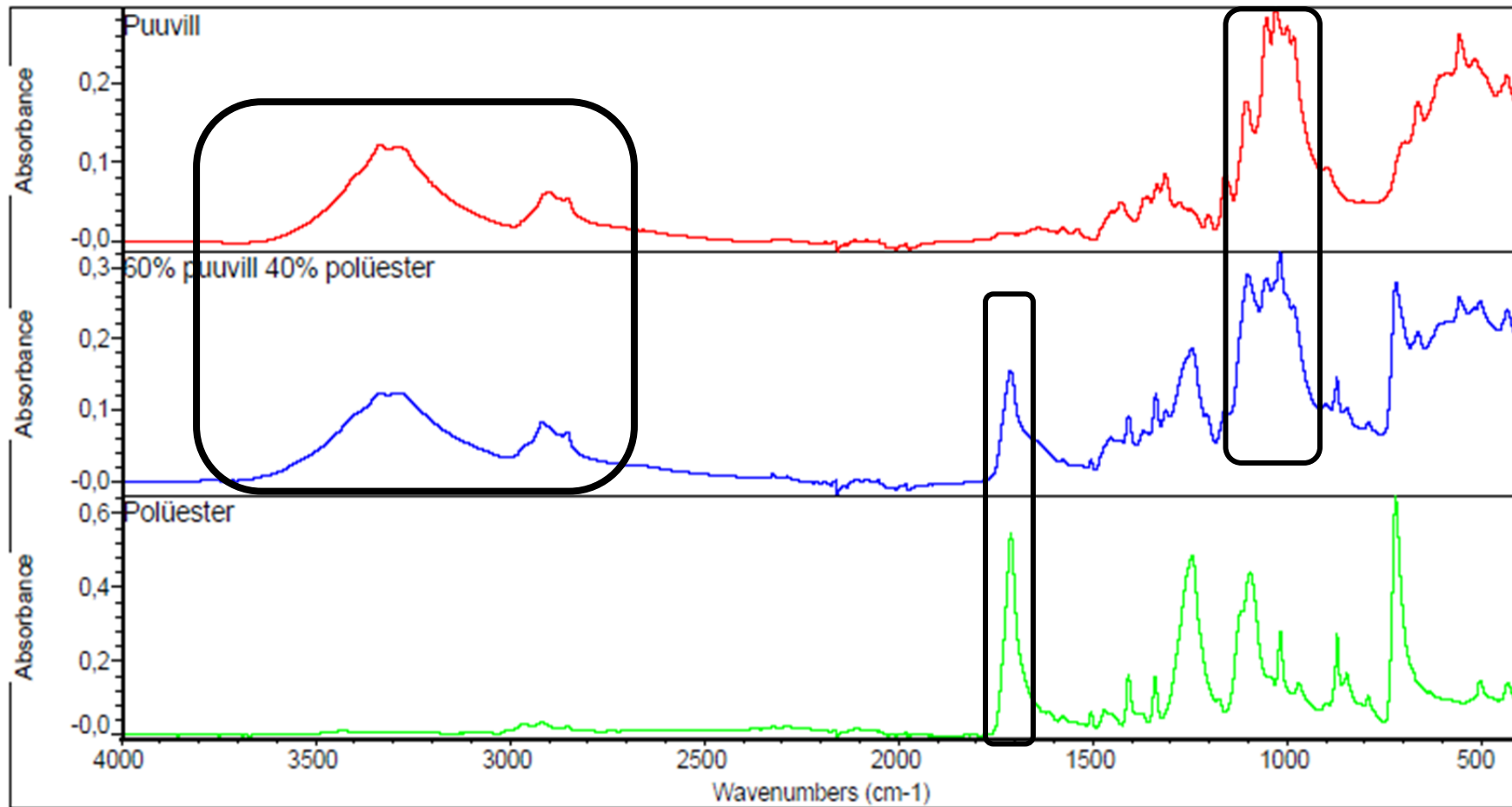


Joonis 9. Polüakrüüli ATR-FT-IR spekter

Tabel 11. Polüakrüüli IR spektri neeldumismaksimumide interpretatsioon [11, 12, 17]

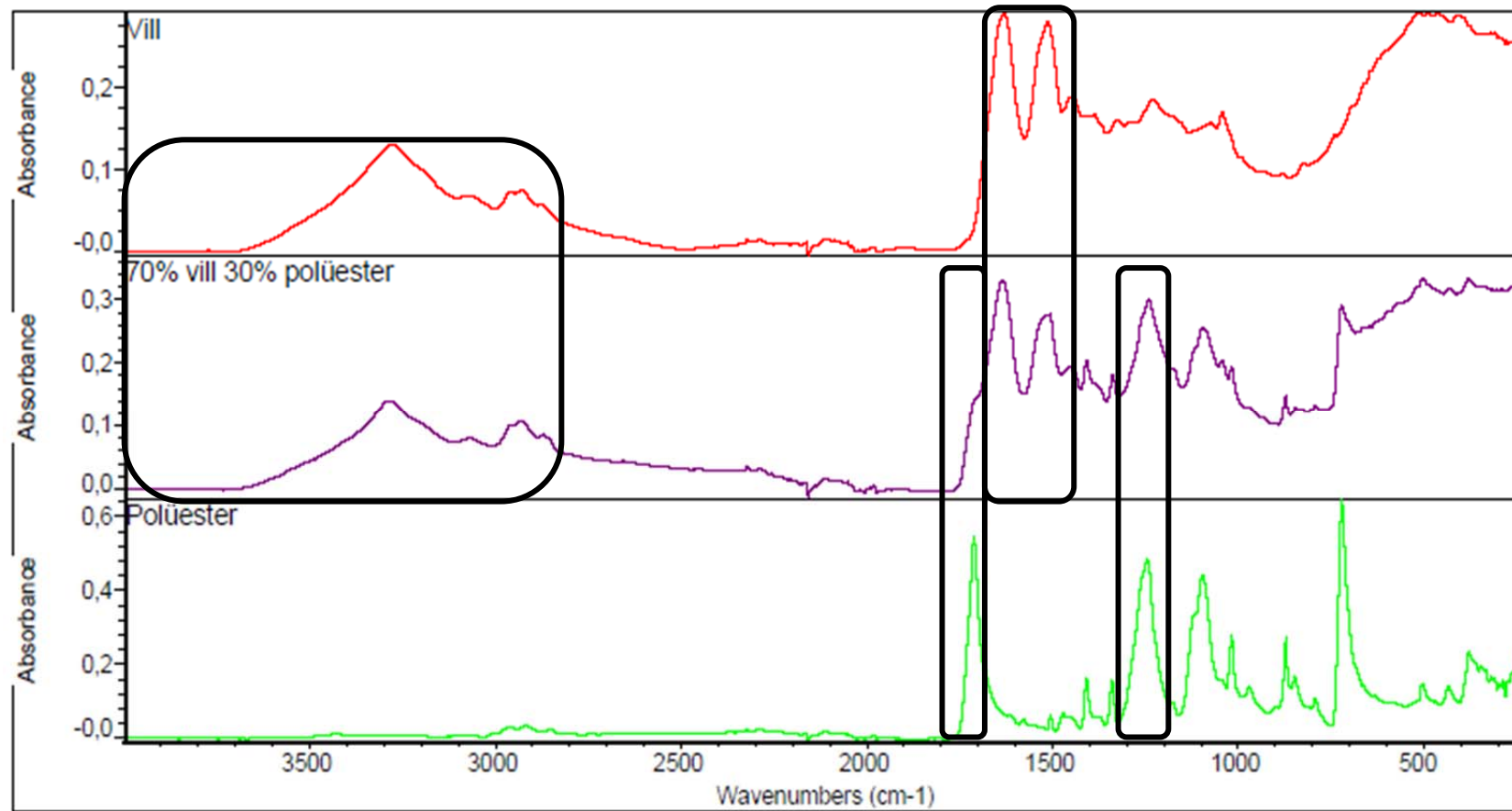
3278	N-H/O-H valentsvõnkumine
2916, 2846	C-H valentsvõnkumised
2238	C≡N valentsvõnkumine
1733	C=O valentsvõnkumine
1645	C=O ja N-H kombineeritud võnkumine (amiid I)
1449	CH ₂ -s C-H deformatsioonvõnkumine
1365	C-H deformatsioonvõnkumine
1229, 1018	C-O valentsvõnkumised

LISA 16



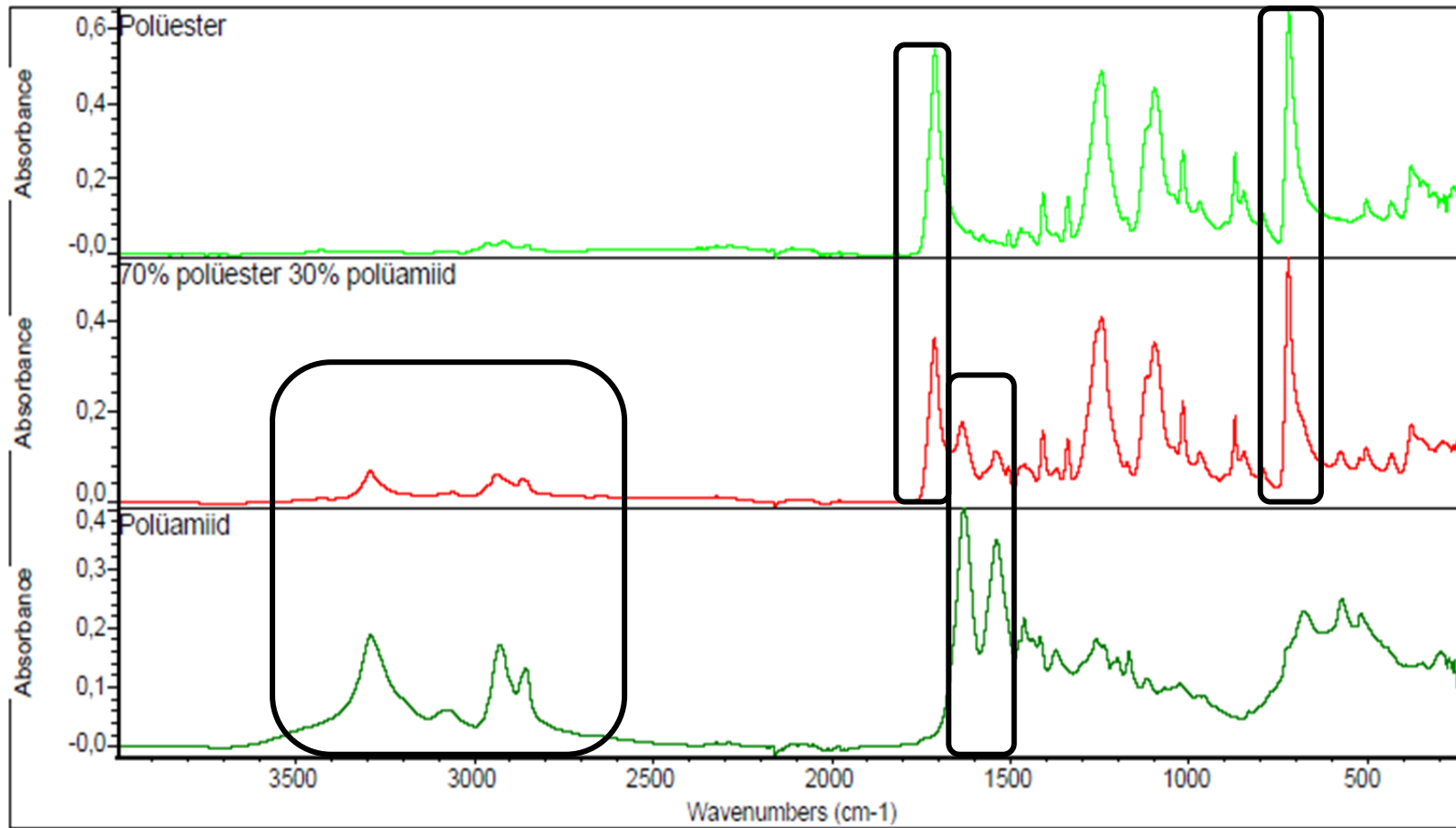
Joonis 10. 60% puuvill – 40% polüester segaproovi ja puhaste tekstiilikiudude ATR-FT-IR spektrite võrdlus

LISA 17



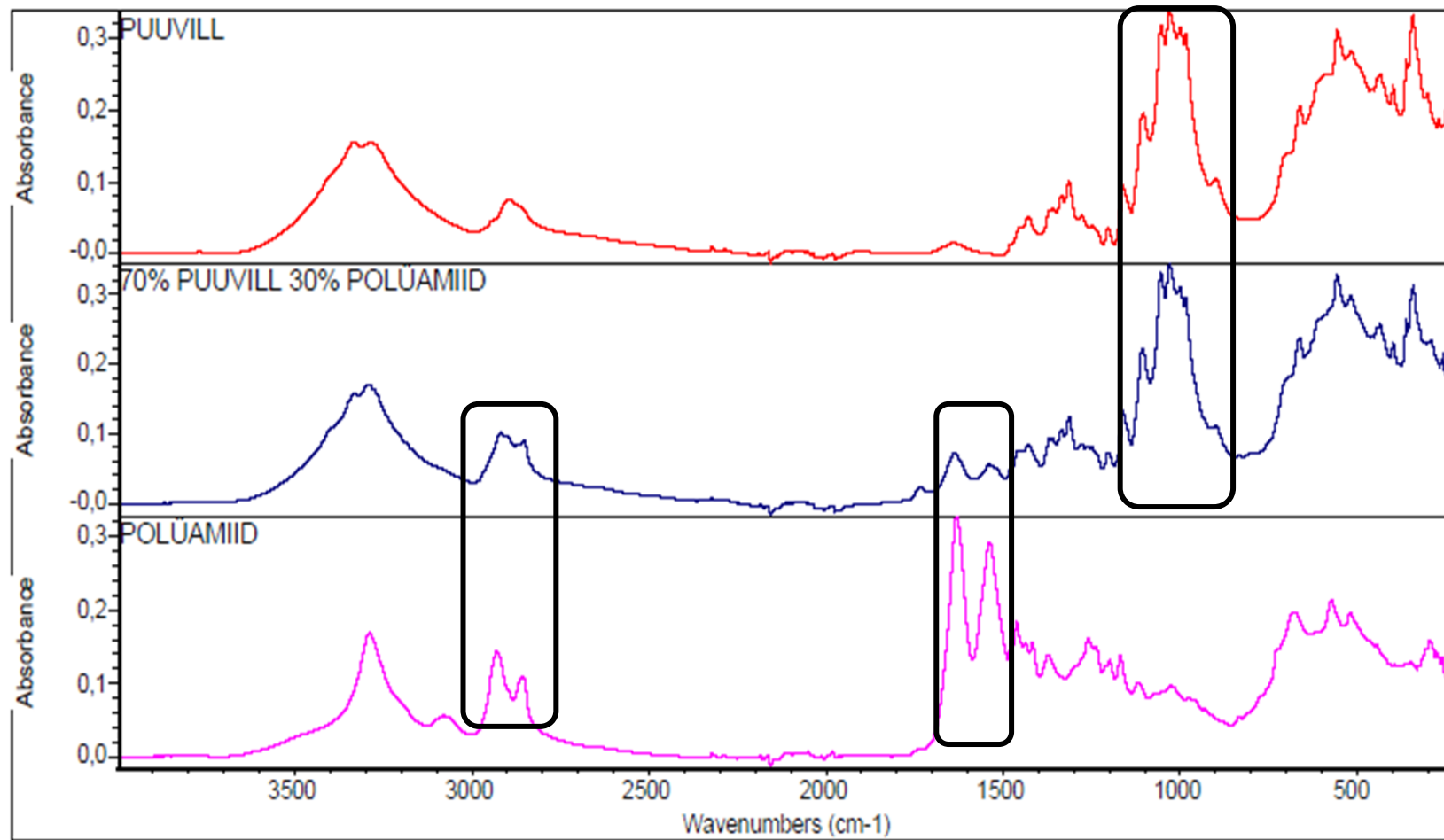
Joonis 11. 70 % vill – 30 % polüester segaproovi ja puhaste tekstiilikiudude ATR-FT-IR spektrite võrdlus

LISA 18



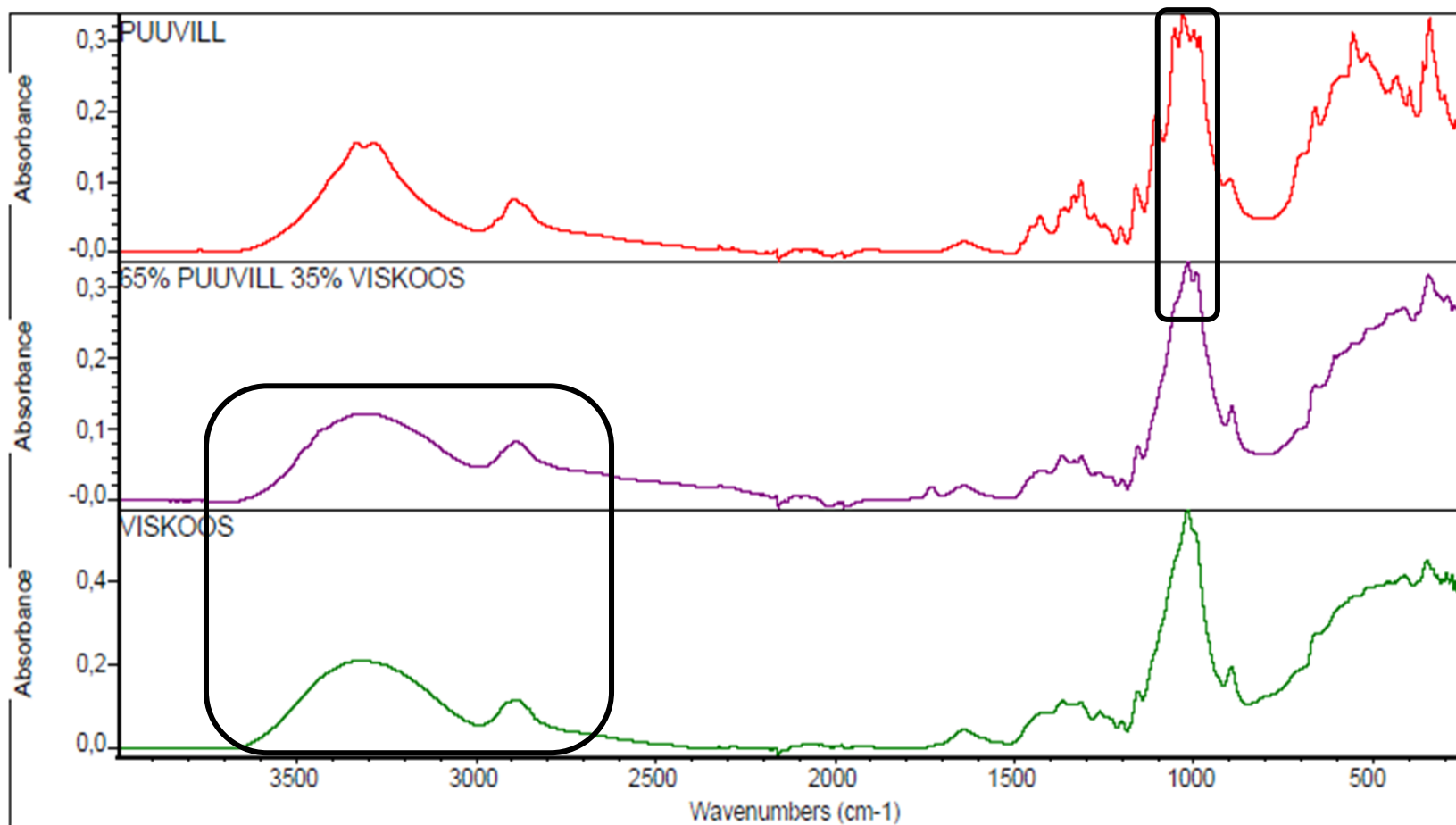
Joonis 12. 70 % polüester – 30 % polüamiid segaproovi ja puhaste tekstiilikiudude ATR-FT-IR spektrite võrdlus

LISA 19



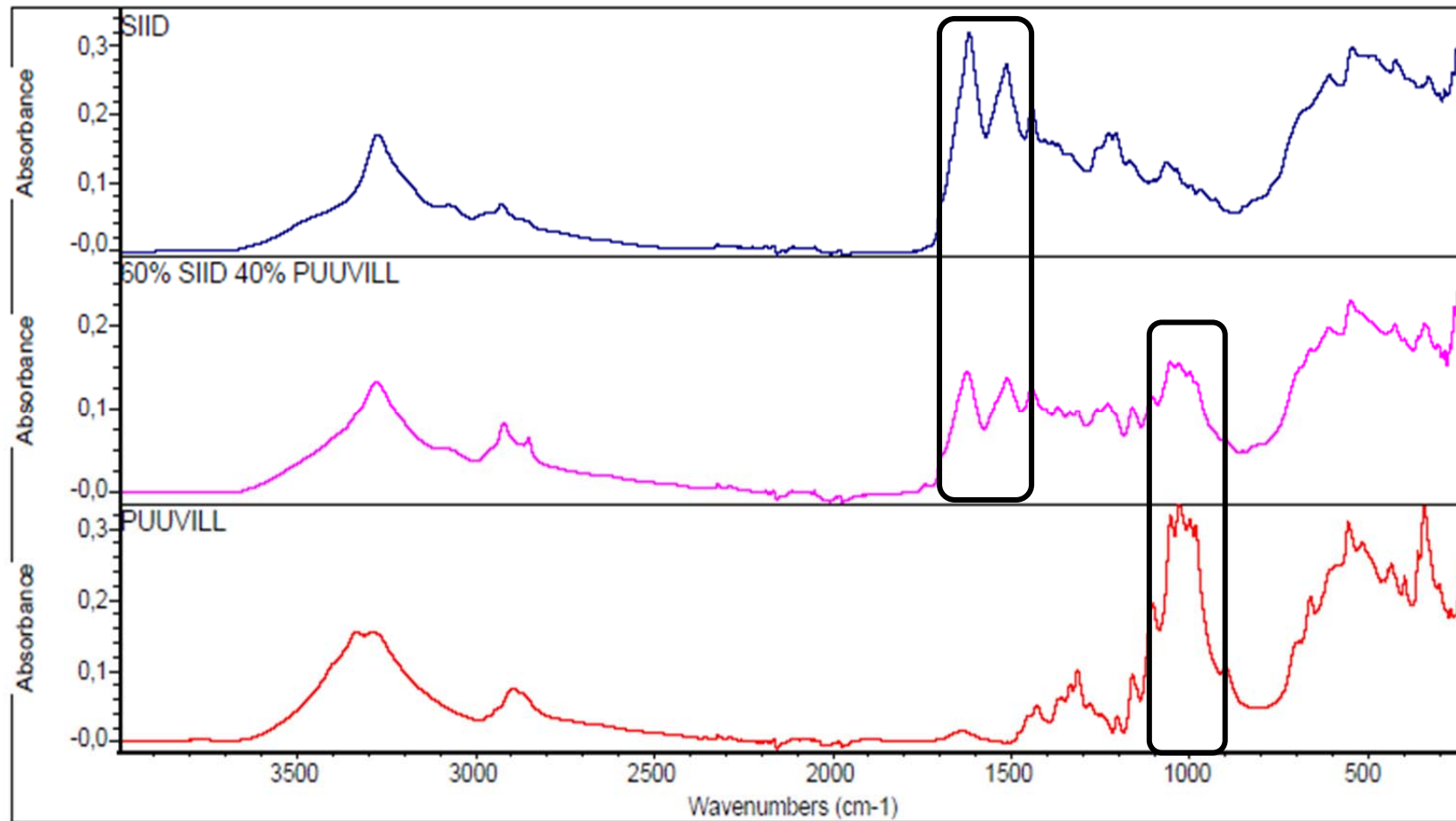
Joonis 13. 70 % puuvill – 30 % polüamiid segaproovi ja puhaste tekstiilikiudude ATR-FT-IR spektrite võrdlus

LISA 20



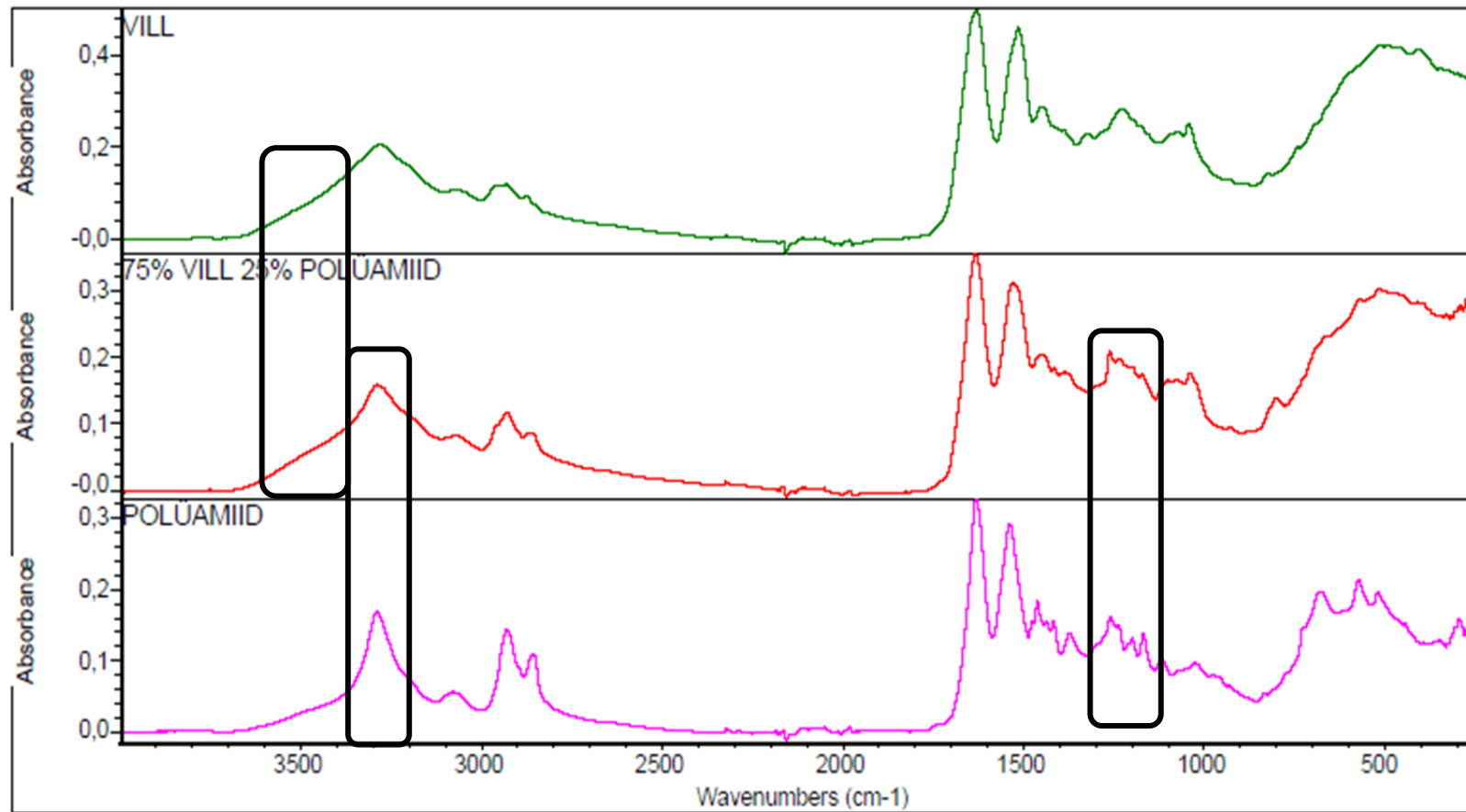
Joonis 14. 65 % puuvill – 35 % viskoos segaproovi ja puhaste tekstiilikiudude ATR-FT-IR spektrite võrdlus

LISA 21



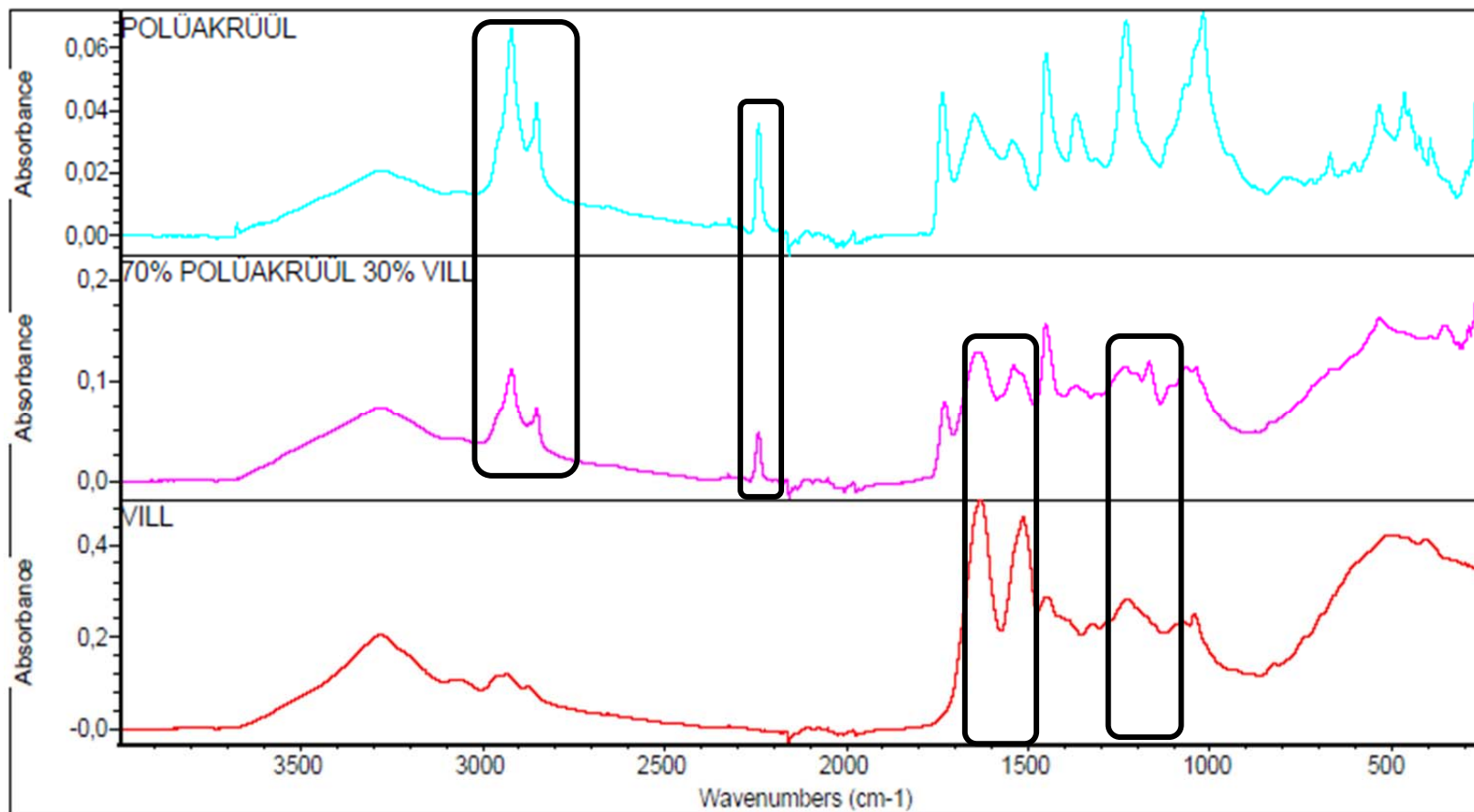
Joonis 15. 60 % siid – 40 % puuvill segaproovi ja puhaste tekstiilikiudude ATR-FT-IR spektrite võrdlus

LISA 22



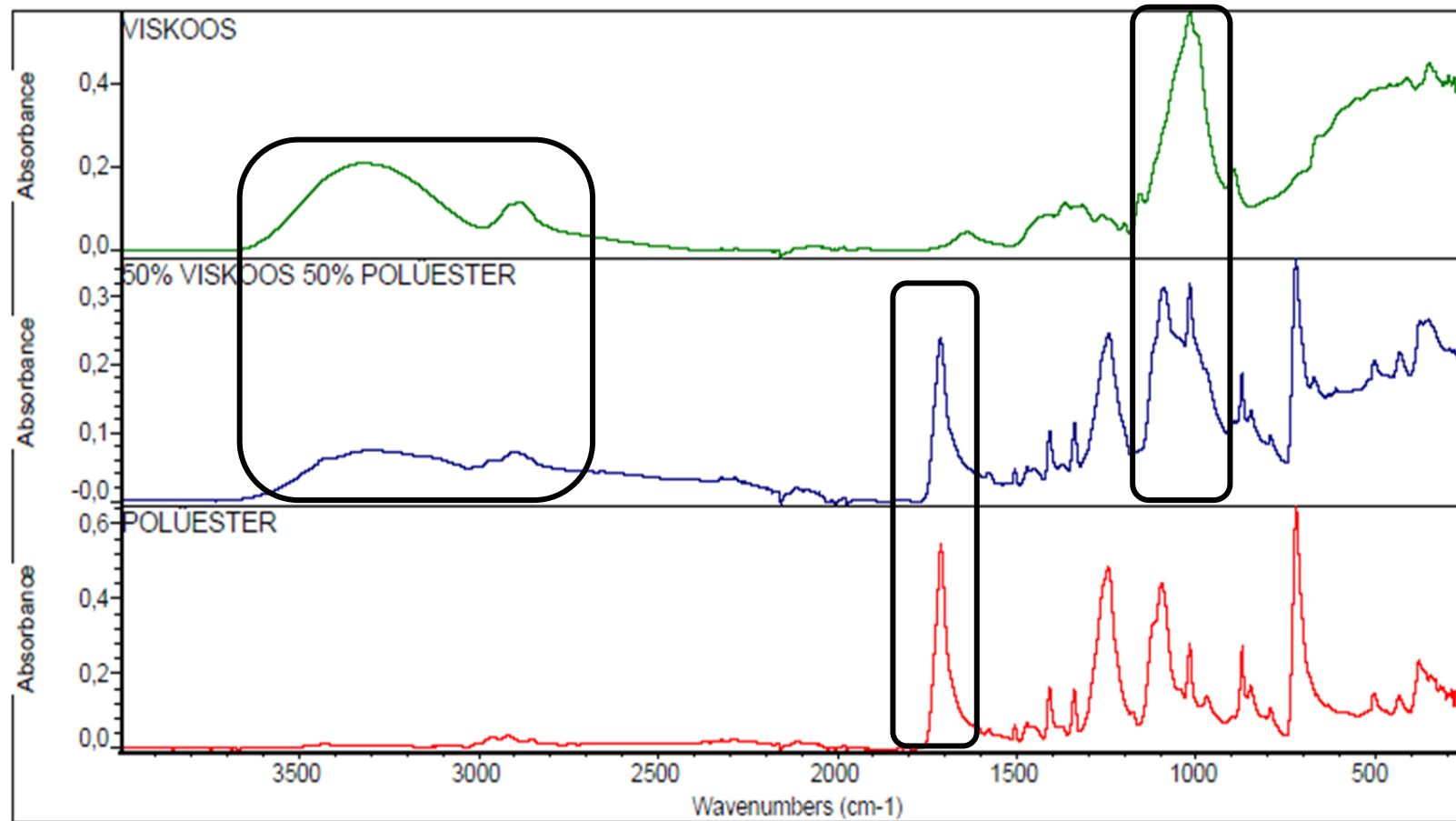
Joonis 16. 75% vill – 25 % polüamiid segaproovi ja puhaste tekstiilikiudude ATR-FT-IR spektrite võrdlus

LISA 23



Joonis 17. 70 % polüakrüül – 30 % vill segaproovi ja puhaste tekstiilikiudude ATR-FT-IR spektrite võrdlus

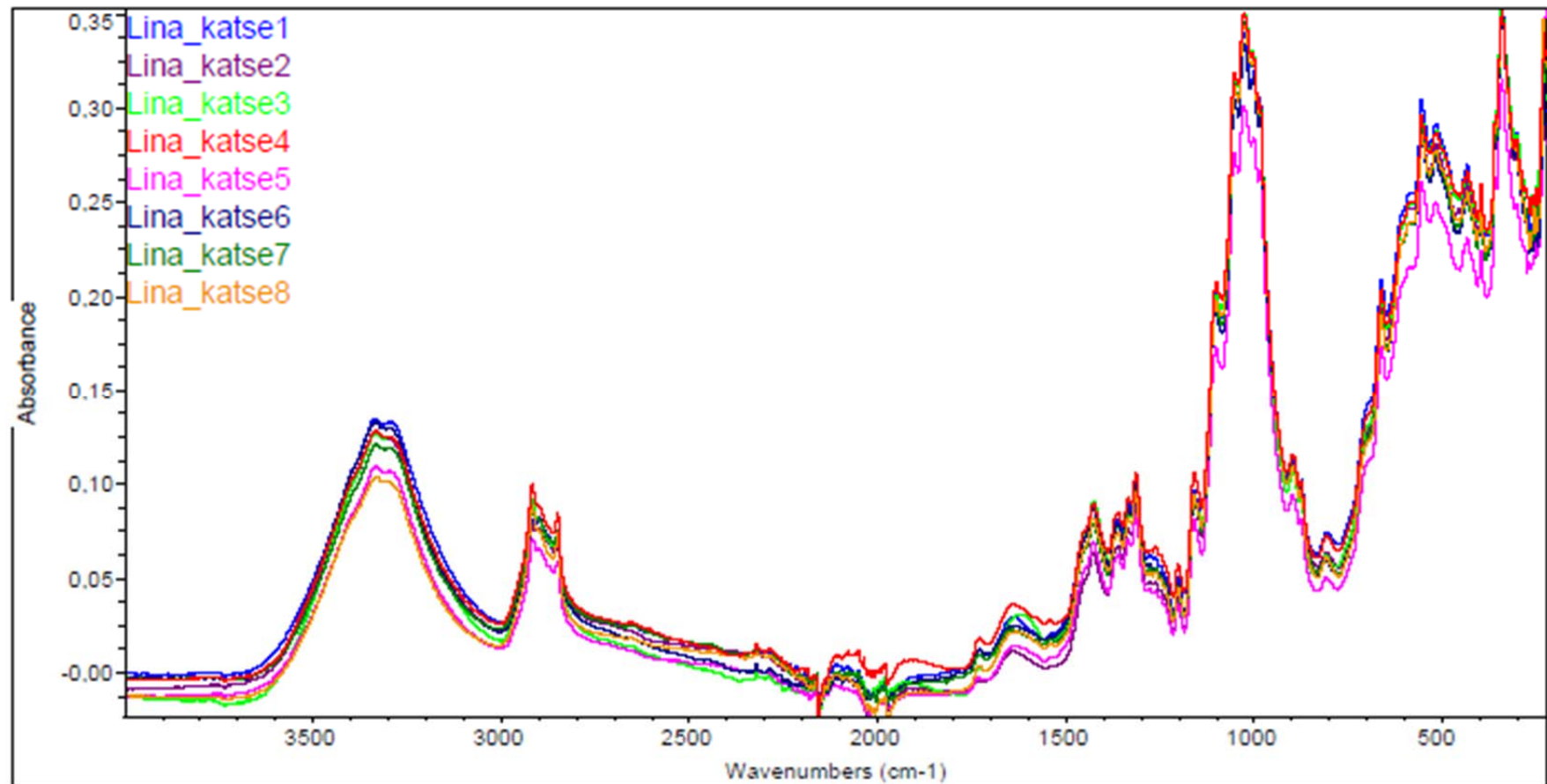
LISA 24



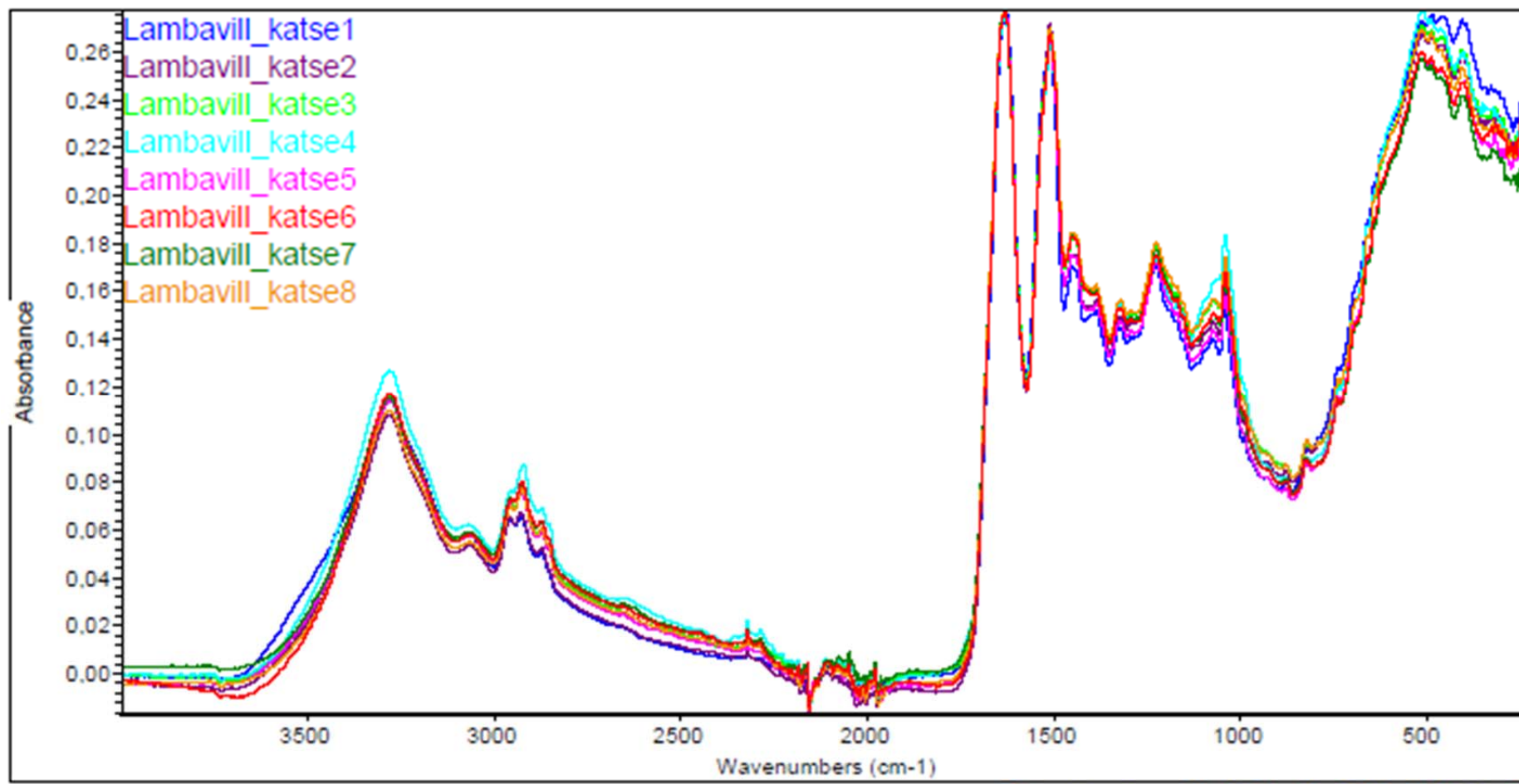
Joonis 18. 50 % viskoos – 50 % polüester segaproovi ja puhaste tekstiilikiudude ATR-FT-IR spektrite võrdlus

LISA 25

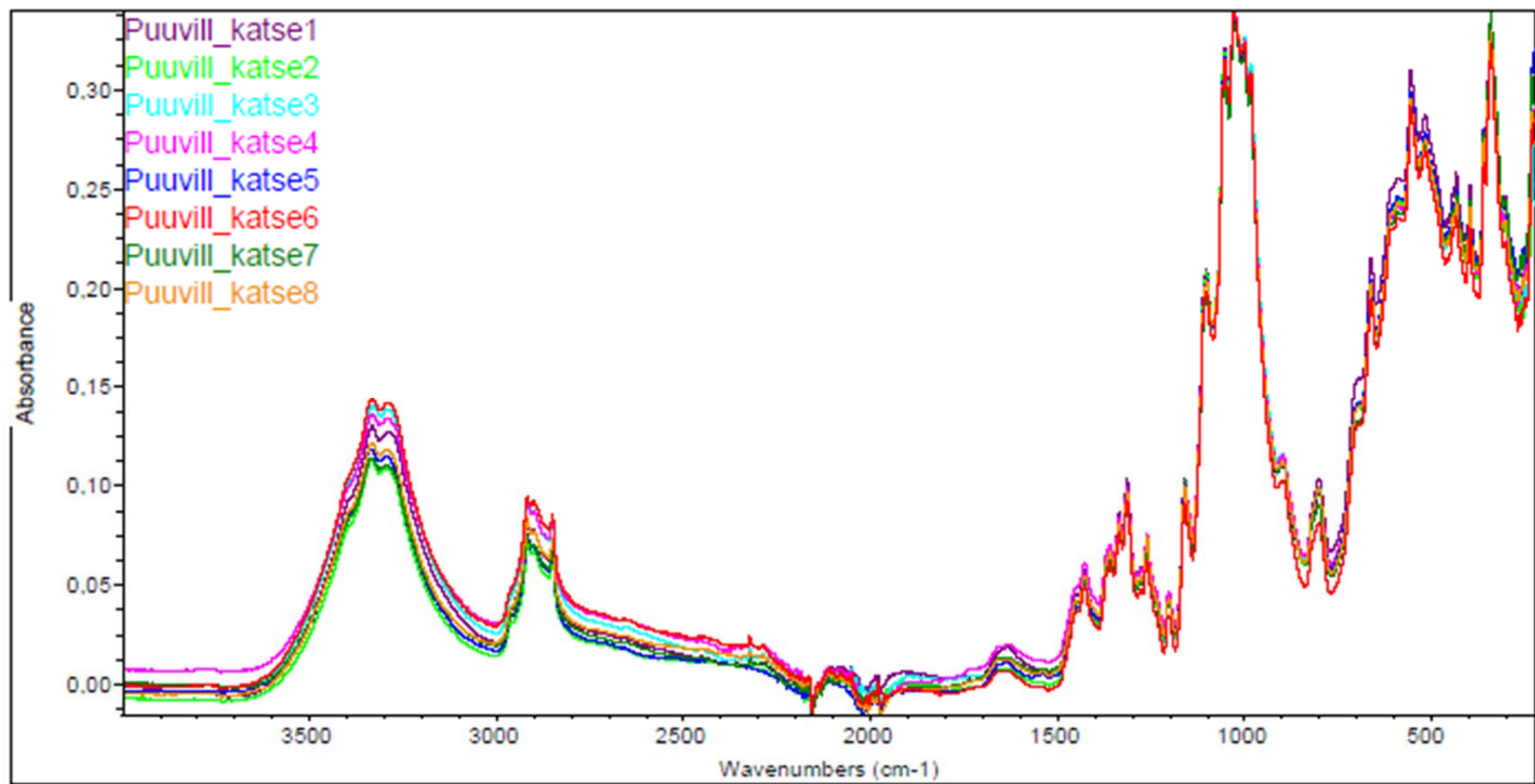
Kuivatuskatse ATR-FT IR spektrid



Joonis 19. Lina kiu kuivatuskatse ATR-FT-IR spektrid (katse 1 – enne kuivatamist, katse 8 – viimane kuivatamine)



Joonis 20. Lambavilla kiu kuivatuskatse ATR-FT IR spektrid (katse 1 – enne kuivatamist, katse 8 – viimane kuivatamine)



Joonis 21. Puuvilla kiu kuivatuskatse ATR-FT-IR spektrid (katse 1 – enne kuivatamist, katse 8 – viimane kuivatamine)

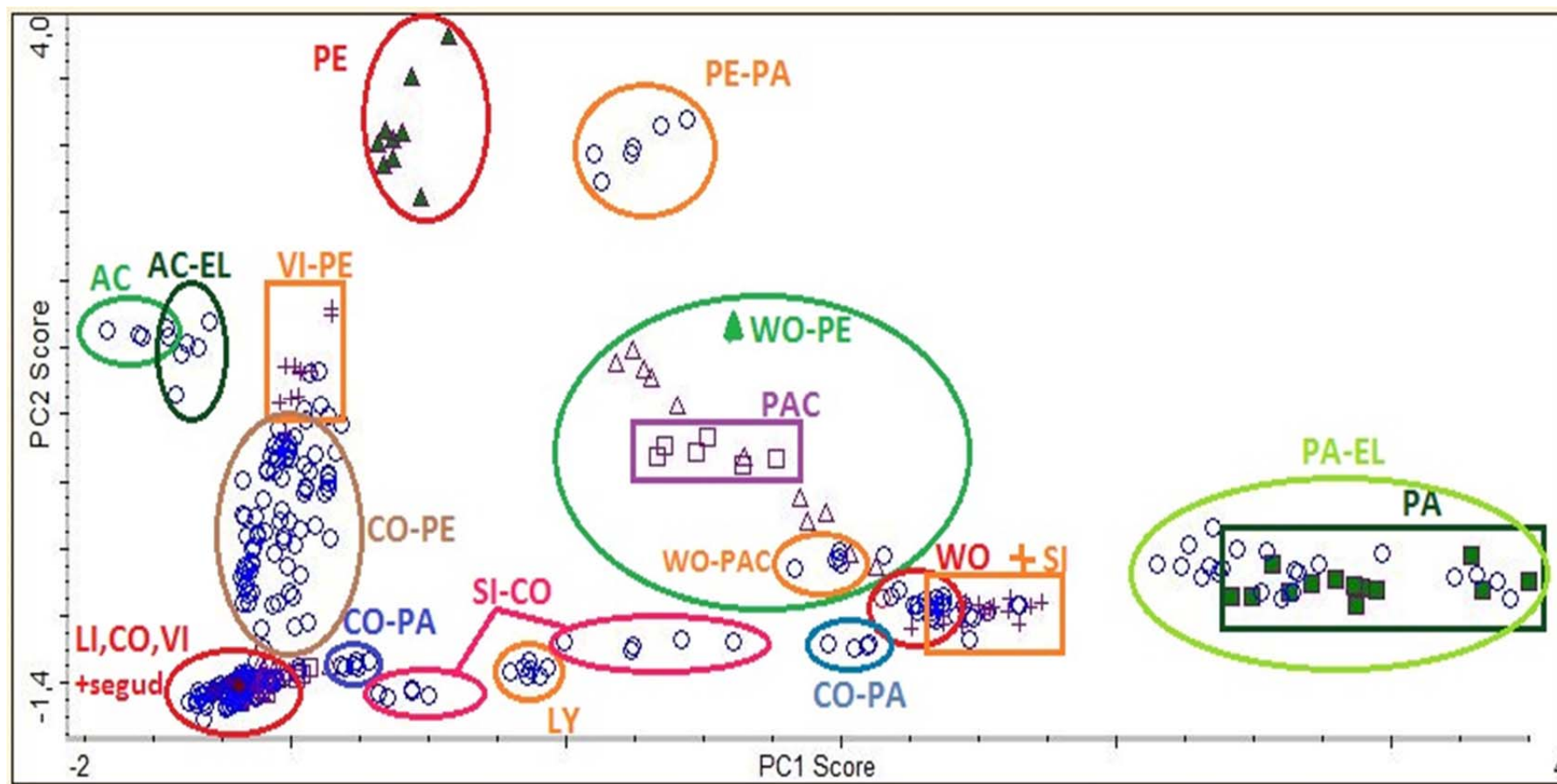
LISA 26

Tabel 12. Puhaste kiudude kontrollproovide tulemused

Spektri nimi	Klass 1	Kaugus klassist 1	Klass 2	Kaugus klassist 2
lambavill_katse1	Lambavill	0,96	Siid	1,97
lambavill_katse2	Lambavill	0,97	Siid	2,06
lambavill_katse3	Lambavill	1,06	Siid	2,18
lina_katse1	Puuvill	0,53	Lina	0,64
lina_katse2	Puuvill	0,38	Lina	0,64
lina_katse3	Lina	0,61	Puuvill	0,96
siid_katse1	Siid	0,34	Lambavill	2,29
siid_katse2	Siid	0,54	Lambavill	2,16
siid_katse3	Siid	0,43	Lambavill	2,39
viskoos_katse1	Viskoos	0,48	Lina	1,74
viskoos_katse2	Viskoos	0,6	Lina	1,79
viskoos_katse3	Viskoos	0,35	Lina	1,75
tenzel_katse1	Tenzel	0,52	Viskoos	3,6
polüester_katse1	Polüester	2,76	Viskoos	8,45
polüester_katse2	Polüester	1,57	Viskoos	9,6
polüester_katse3	Polüester	2,28	Viskoos	9
polüamiid_katse1	Polüamiid	2,12	Siid	5,14
polüamiid_katse2	Polüamiid	2,28	Siid	5,49
polüamiid_katse3	Polüamiid	1,95	Siid	5,26
puuvill_katse1	Puuvill	0,64	Lina	1,15
puuvill_katse2	Puuvill	0,67	Lina	1,25

Õige tulemus

Valesti määratud



Joonis 22. Segaproovide peakomponentide analüüsi tulemused (PC1 ja PC2)

Joonise lühendid: PE – polüester, AC – atsetaat, LI – lina, CO – puuvill, VI – viskoos, PAC – polüakrüül, LY – lyocell (tenzel), WO – lambavill, SI – siid, PA – polüamiid, EL- elastaan

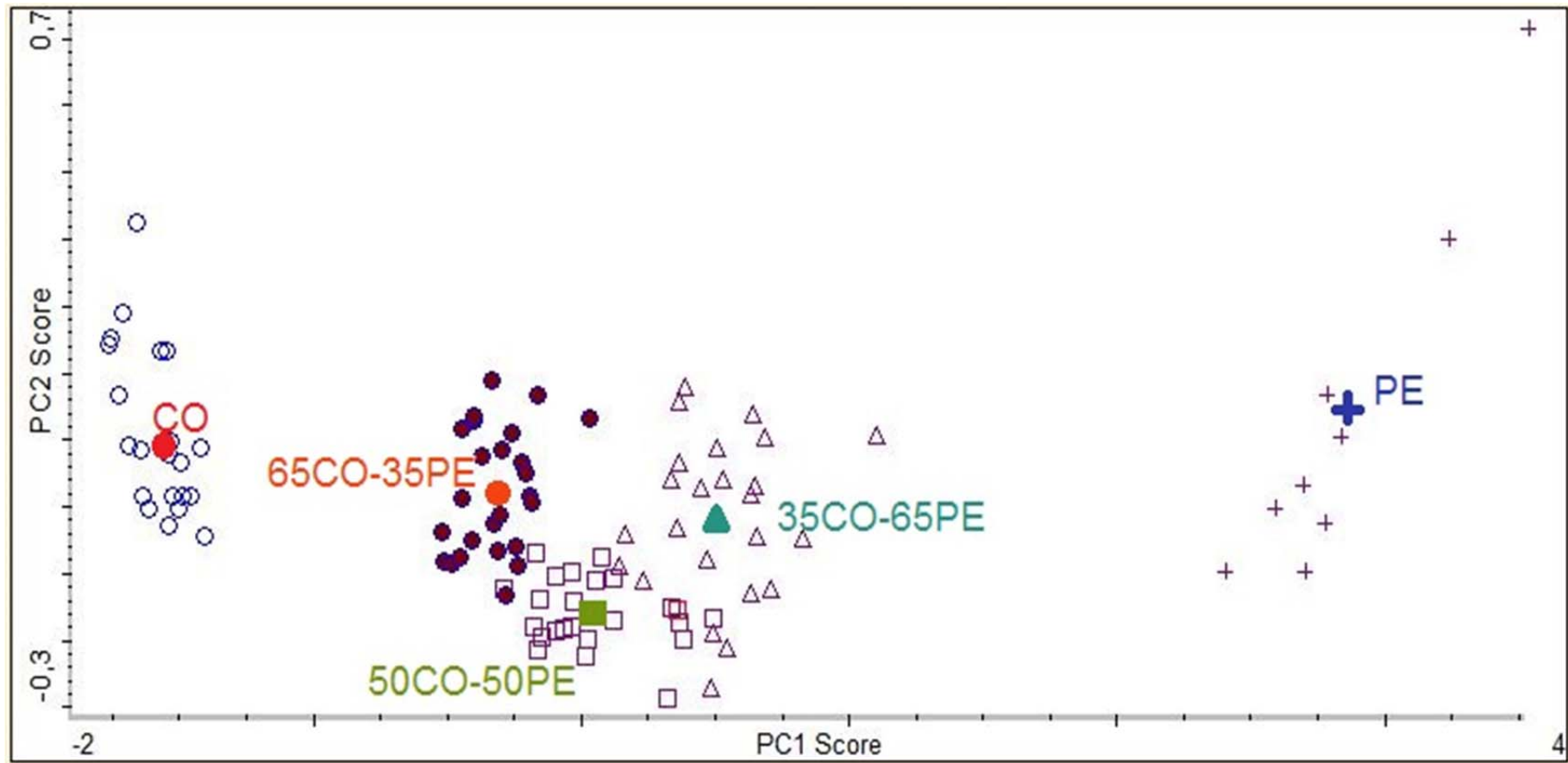
LISA 28

Tabel 13. Kahekomponendiliste segude kontrollproovide tulemused

Proovi nr	Proovi nimetus	Klass 1	Kaugus klassist 1	Klass 2	Kaugus klassist 2
1	vill-polüakrüül katse1	WO-PAC	3,41	WO-PA	4,43
1	vill-polüakrüül katse2	WO-PAC	6,19	Tenzel	6,82
1	vill-polüakrüül katse3	Akrüül	6,3	WO-PAC	7,21
1	vill-polüakrüül katse4	Akrüül	8,74	WO-PAC	10,84
1	vill-polüakrüül katse5	WO-PAC	3,03	Tenzel	4,13
2	viskoos-polüester katse1	VI-PE	1,17	CO-PE	2,21
2	viskoos-polüester katse2	VI-PE	0,85	CO-PE	2,1
2	viskoos-polüester katse3	LI-VI	1,25	CO-VI	1,38
2	viskoos-polüester katse4	LI-VI	1,37	CO-VI	1,51
2	viskoos-polüester katse5	VI-PE	1,1	Polüester	1,54
3	puuvill-elastaan katse1	LI-CO	0,66	Lina	0,89
3	puuvill-elastaan katse2	CO-EL	0,43	Puuvill	0,64
3	puuvill-elastaan katse3	CO-EL	0,45	Puuvill	0,49
3	puuvill-elastaan katse4	CO-EL	0,65	Puuvill	0,67
3	puuvill-elastaan katse5	CO-EL	0,31	Puuvill	0,5
4	polüamiid-elastaan katse1	PA-EL	2,12	Polüamiid	2,75
4	polüamiid-elastaan katse2	Polüamiid	3,71	PA-EL	4,03
4	polüamiid-elastaan katse3	Polüamiid	3,27	PA-EL	3,85
4	polüamiid-elastaan katse4	Polüamiid	3,07	PA-EL	3,57
4	polüamiid-elastaan katse5	Polüamiid	3,59	PA-EL	4,14
5	vill-polüester katse1	WO-PE	2,04	VI-PE	2,24
5	vill-polüester katse2	WO-PE	1,57	SI-CO	2,4
5	vill-polüester katse3	CO-PE	2,12	VI-PE	2,13
5	vill-polüester katse4	WO-PE	1,78	VI-PE	2,31
5	vill-polüester katse5	WO-PE	2,02	VI-PE	2,64
6	viskoos-polüester katse1	VI-PE	0,94	CO-PE	2,15
6	viskoos-polüester katse2	VI-PE	0,81	CO-PE	1,91
6	viskoos-polüester katse3	LI-VI	1,28	CO-VI	1,36
6	viskoos-polüester katse4	LI-VI	1,2	CO-VI	1,31
6	viskoos-polüester katse5	VI-PE	0,68	CO-PE	1,81
7	puuvill-polüamiid katse1	PA-CO	1,37	Puuvill	1,92
7	puuvill-polüamiid katse2	PA-CO	1,52	Tenzel	2,05
7	puuvill-polüamiid katse3	PA-CO	1,59	Tenzel	1,89
7	puuvill-polüamiid katse4	PA-CO	1,76	Tenzel	1,92
7	puuvill-polüamiid katse5	PA-CO	1,58	SI-CO	1,92
8	puuvill-polüester katse1	CO-PE	1,16	CO-EL	1,70
8	puuvill-polüester katse2	CO-PE	0,94	CO-EL	1,75
8	puuvill-polüester katse3	CO-PE	1,04	CO-EL	1,77
8	puuvill-polüester kate4	CO-PE	1,21	PA-CO	2,00

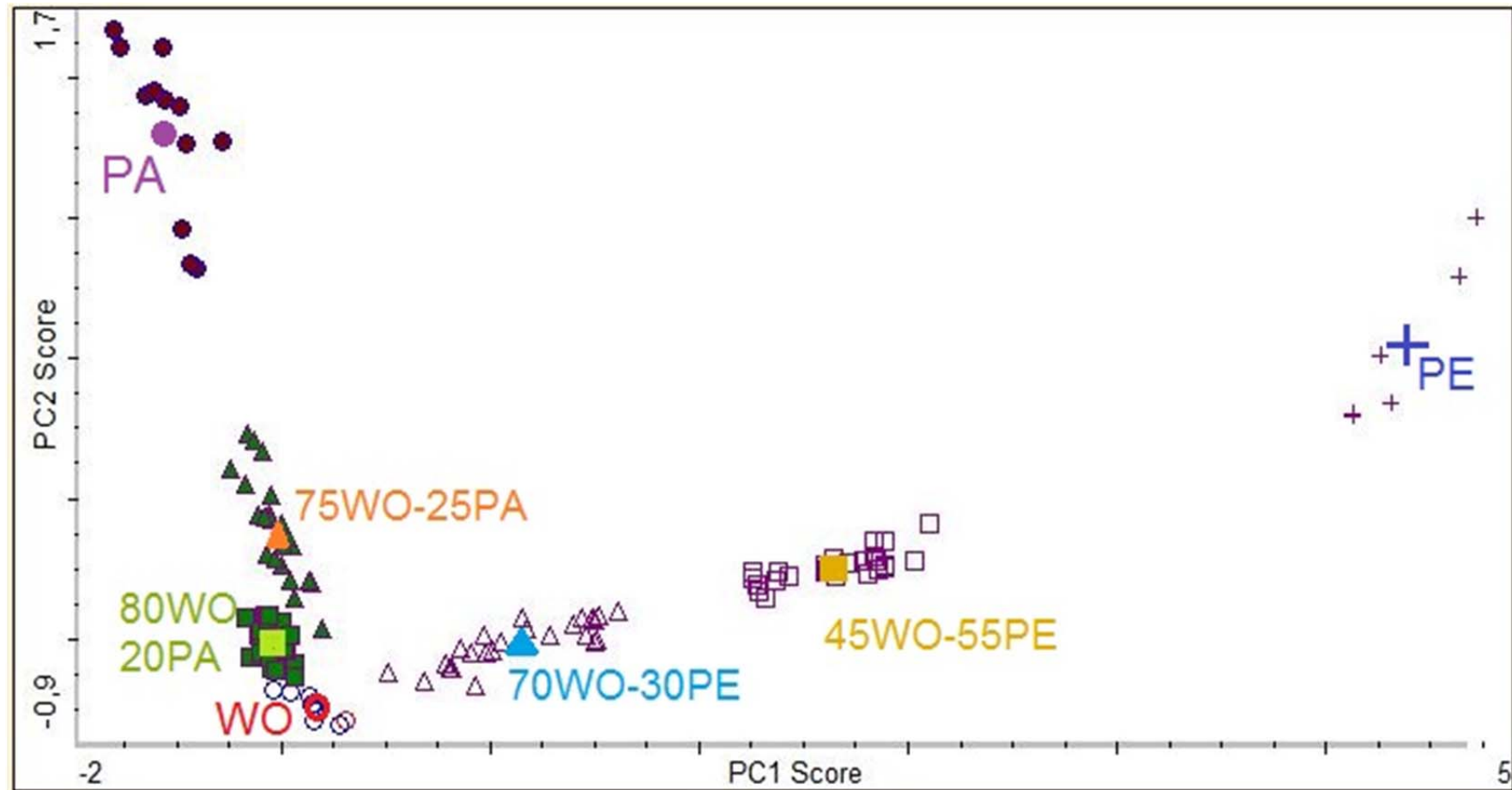
8	puuvill-polüester_katse5	CO-PE	1,25	CO-EL	1,48
Õige tulemus		Ebahomogeensuse tõttu vale (õigesti määratud kiud)		Valesti määratud	

LISA 29



Joonis 23. Puuvilla (CO), polüestri (PE) ja nende segude PCA tulemused poolkvantitatiivse analüüsi jaoks (segakiuproovide sisaldused protsentides)

LISA 30



Joonis 24. Villa (WO), polüamiid (PA) ja polüestri (PE) ja nende segude PCA graafik poolkvantitatiivse analüüsi jaoks (segude sisaldused protsentides)

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemises

Mina, Pilleriin Peets

(sünnikuupäev: 16.06.1992)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsents) enda loodud teose

„Tekstiilikiudude analüüs ja klassifitseerimine ATR-FT-IR spektroskoopia meetodil“,

mille juhendajad on Ivo Leito, Signe Vahur,

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **27.05.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **27.05.2014**